ISOTOPIEEFFEKTE BEI DER VERTEILUNGSCHROMATOGRAPHIE VON LANTHANOIDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Alfons Hufnagel

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0041

Isotopieeffekte bei der Verteilungschromatographie von Lanthanoiden

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Alfons Hufnagel

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am: 4.11.1982
Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.1982
Referent: Prof. Dr. H. Specker
Korreferent: Prof. Dr. K. Wieghardt

Diese Arbeit wurde in der Zeit von
November 1979 bis November 1982
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
an der Ruhr-Universität Bochum durch-
geführt.

Für meine Eltern

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Hermann Specker,

möchte ich für die Stellung des Themas und seine großzügige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit vielmals danken. Sein wohlwollendes Interesse an allen Problemen, seine Hinweise und Ratschläge waren meine wertvollste Hilfe.

Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt möchte ich für seine großzügige materielle Unterstützung sowie für die Bereitstellung meines Arbeitsplatzes danken.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die durch ihre freundliche Unterstützung und hilfsbereite Aufgeschlossenheit an der Entstehung dieser Arbeit mitwirkten, danke ich herzlich. Besonderer Dank gilt jedoch Herrn Rolf Deibert, der mit größter Akribie unzählige Messungen durchführte. Sein handwerkliches Geschick sowie sein apparatives "Know-how" waren für mich eine große Hilfe.

Weiterhin möchte ich Herrn P. Schmitz der KFA Jülich für seine Hilfsbereitschaft bei der Neutronenaktivierung zahlreicher Proben danken.

Ohne die Hilfe der Herren Dr. M. Roth und J. Geissler vom Zentralen Isotopenlabor der Ruhr-Universität Bochum wäre die Durchführung der radiochemischen Arbeiten nur sehr schwer möglich gewesen. Auch hierfür danke ich.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
2.	PROBLEMSTELLUNG	3
3.	BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE	4
3.1	Verbindung der seltenen Erden	4
3.2	DC-Platten und HPLC-Säulen	5
3.2.1	DC-Platten	5
3.2.2	HPLC-Säulen	6
3.2.3	Niederdrucksäulen	6
3.3	Reagentien	7
3.3.1	Laufmittelreagentien	7
3.3.2	Anfärbereagentien	8
3.4	Geräte	9
3.4.1	Hochdruckflüssigkeitschromatograph	9
3.4.2	DC-Entwicklungskammern für die Dünnschichtchromatographie	10
4.	GERÄTE ZUR DETEKTION RADIOAKTIVER STRAHLUNG	10
4.1	Flüssig Szintillations Spektrometer	10
4.2	Gammaspektroskop	11
5.	RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR AUFKLÄRUNG DER WASSERLIGANDENZAHL BEIM DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRANSPORT DER SELTENEN ERDEN	14
5.1	Bestimmung der Wasser-Koordinatenzahl durch Tritium-Markierung	16
5.1.1	Experimentelles	16
5.1.2	Diskussion der Meßergebnisse	21

Seite

6. UNTERSUCHUNGEN ZUR ANREICHERUNG AUSGEWÄHLTER SE-ISOTOPE MIT HILFE CHROMATOGRAPHISCHER METHODEN 23

6.1 Vorbemerkungen 26

6.2 Niederdrucksäulenchromatographische Anreicherung von Cer-Isotopen 28

6.2.1 Beschreibung des Verfahrens 28

6.2.2 Ergebnisse der Messungen 31

6.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographische Anreicherung von SE-Isotopen am Beispiel der Elemente Cer und Europium 36

6.3.1 Experimentelles 37

6.3.1.1 Aktivierung der Elemente 37

6.3.1.2 Durchführung der Trennung 38

6.3.2 Auswertung 42

6.3.2.1 Gammaspektroskopische Vermessung der erhaltenen Cer-Fraktionen 42

6.3.2.2 Gammaspektroskopische Vermessung der erhaltenen Europium-Fraktionen 45

6.4 Dünnschichtchromatographische Anreicherung von Europium-Isotopen 48

6.4.1 Allgemeines 48

6.4.2 Experimentelles 53

6.4.3 Auswertung der Meßergebnisse der Gamma-spektroskopischen Vermessung der erhaltenen Europium-Fraktionen 54

7. DISKUSSION UND DEUTUNG DER ERGEBNISSE VERTEILUNGSCHROMATOGRAPHISCHER ANREICHERUNGS-VERFAHREN 58

8. ZUSAMMENFASSUNG 60

9. LITERATURVERZEICHNIS 64

10. ANHANG 67

1. EINLEITUNG

Chromatographische Verfahren sind schon in vorchristlicher Zeit bekannt gewesen. Die ersten Publikationen weisen auf Moses [Exodus, Kap. 15, Vers 22 - 27] hin, in denen - zweifellos mit noch primitiven Mitteln - chromatographische Verfahren zum ersten Mal praktisch angewendet werden.

Seitdem haben sich die chromatographischen Verfahren natürlich wesentlich verbessert, sind auf eine naturwissenschaftliche Basis gestellt worden und sind inzwischen ein unentbehrliches Hilfsmittel in allen Bereichen der Chemie geworden. Mit ihrer Hilfe lassen sich Trennprobleme, die noch vor einigen Jahrzehnten schier unlösbar oder eine Sisyphusarbeit waren, auf einfache und elegante Art lösen.

Ein schönes Beispiel hierfür ist die Trennung der Seltenen Erden (SE), jener 15 Elemente, die nach ihrer Entdeckung über 100 Jahre jenseits des Interesses der chemischen Forschung verharrten.

Erst als O. Hahn et al. feststellten [1], daß gerade diese Elemente bei der Kernspaltung des Urans als Spaltprodukte auftreten (über 70 % der Spaltprodukte sind Isotope der SE), konnten sie wieder in die Bereiche der chemischen und physikalischen Forschung vordringen und haben bis heute Einzug gehalten in eine Vielzahl von Anwendungsgebieten [2, 3, 4].

Gerade bei diesen in ihren chemischen Eigenschaften einander so außerordentlich ähnlichen Elementen hätte sich eine chromatographische Methode zur schnellen analytischen oder auch halbpräparativen Trennung angeboten.

Doch erst im Jahre 1977 gelang es Specker et al. [5, 6] eine Methode zu entwickeln, die es erlaubte, alle 15 Elemente, die sich gleichen "wie ein Tropfen Wasser dem anderen" [7], mit einem speziellen Laufmittelsystem in weniger als einer Stunde zu trennen.
Darüber hinaus wiesen entsprechende Untersuchungen bei diesen Trennungen sicher darauf hin, daß sogar eine Trennung bzw. Anreicherung der verschiedenen Isotope eines Elements der SE bei dem chromatographischen Trennprozess stattfand. Auf diese erstaunlichen Trennungen, die chromatographischen Verfahren eine neue Dimension der Anwendung eröffnen, soll im folgenden unter anderem näher eingegangen werden.

2. PROBLEMSTELLUNG

In vorhergehenden Arbeiten [6, 9, 16, 17, 18] war es gelungen, alle SE dünnschichtchromatographisch, säulenchromatographisch und mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie voneinander zu trennen. Der Transportmechanismus dieser Trennung ist ebenfalls untersucht und weitestgehend aufgeklärt worden [5, 8].
Diesen Untersuchungen nach werden die Elemente der SE als Komplexe mit Tetrahydrofuran und Nitrat als Liganden transportiert und getrennt. Die Trennung beruht unter anderem auf der unterschiedlichen Koordinationszahl dieser Liganden in Abhängigkeit vom Element [8]. Da der Wassergehalt im Laufmittel [5] eine entscheidende Rolle spielt, ja sogar die Luftfeuchte beim Transport einen Einfluß auf die R_f-Werte der SE hat, soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, Aussagen über die Rolle des Wassers im Transportmechanismus zu machen.
Hierzu soll das im Laufmittel vorhandene Wasser mit Tritium markiert werden. Durch Messung des Tritium-Gehaltes innerhalb und außerhalb von SE-Substanzzonen kann dann die H_2O-Ligandenzahl direkt gemessen und quantitativ bestimmt werden.
Schwerpunkt der Arbeit wird jedoch die Untersuchung von Isotopieeffekten beim verteilungschromatographischen Transport der SE sein. Hierzu werden die Niederdrucksäulenchromatographie, die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und erstmals die Dünnschichtchromatographie (DC) angewandt. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf eine statistische Absicherung dieser Effekte bei allen Verfahren gelegt.

3. BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

3.1 Verbindungen der Seltenen Erden

Bei allen chromatographischen und auch radiochemischen Untersuchunge wurden ausschließlich die Nitrate der SE eingesetzt.
Zur Herstellung der entsprechenden Lösungen wurden je nach Verfügbar keit die SE-Oxide oder -Nitrate in Salpetersäure 65 % unter leichtem Erwärmen aufgelöst und nach dem Erkalten mit Methanol p.A. auf das jeweilige Volumen aufgefüllt.

Tabelle 1 gibt die eingesetzten Verbindungen, die Bezugsquelle und den angegebenen Reinheitsgrad an.

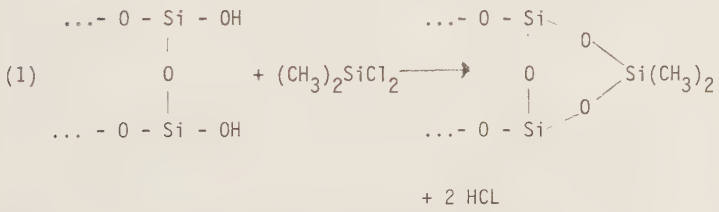
Tabelle 1: Eingesetzte Verbindungen der SE

Element	Verbindung	Firma	Reinheitsgrad
Cer	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Merck	p.A.
Neodym	Nd_2O_3	Merck	LAB
Europium	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Merck	LAB
Thulium	Tm_2O_3	Merck	LAB

3.2 DC-Platten und HPLC-Säulen

3.2.1 DC-Platten

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen chromatographischen Untersuchungen wurden ausschließlich auf vorbeschichteten DC-Platten[+)] durchgeführt. Das Sorbens war ein modifiziertes Kieselgel, bei dem ein Teil (ca. 35 - 45 %) der endständigen Hydroxylgruppen mit Dichlordimethylsilan umgesetzt wurde (s. Gleichung 1).



Entsprechende umfangreiche Untersuchungen zeigten, daß das hier beschriebene Plattenmaterial optimal geeignet für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente ist.

Andere Beschichtungsmaterialien, wie nicht-silanisiertes Kieselgel und auch die hieraus entwickelten HPTLC-Platten zeigten in allen Fällen bei den hier verwendeten Laufmitteln für die SE schlechtere Transporteigenschaften, d.h. eine ungünstigere Fleckform und eine geringere Belastbarkeit bezüglich der aufgetragenen Menge an SE.

[+)] (Fa. Merck, Silanisiertes Kieselgel, ohne Fluoreszenzindikator, 20 x 20 cm)

3.2.2 HPLC-Säulen

Bei den durchgeführten Untersuchungen zur Anreicherung von SE-Isotopen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurde die folgende gepackte Säule angewendet.

Firma:	Knauer
Säulenmaterial:	Kieselgel 60 LiChrosorb
Korngröße:	7 µm
Porengröße:	60 Å
Säulenmaß:	250 x 4,6 mm

3.2.3 Niederdrucksäulen

Die in Kapitel 6.2 beschriebenen Isotopenanreicherungen mit Hilfe der Niederdrucksäulenchromatographie wurden mit Glassäulen der Firma Merck durchgeführt. Sie werden unter der Bezeichnung "Lobar Fertigsäule,
Größe A (240 - 10),
Li Chroprep Si 60 (40 - 63 µm)
für die Flüssigkeitschromatographie"
geliefert.

Firma:	Merck
Säulenfüllmaterial:	Kieselgel 60 Li Chroprep
Korngröße:	40 - 63 µm
Porengröße:	60 Å
Säulenmaß:	240 x 10 mm

3.3 Reagentien

3.3.1 Laufmittelreagentien

Die zur Herstellung der Laufmittel eingesetzten Lösungsmittel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Laufmittelreagentien

Name	Formel	Firma	Reinheitsgrad
Diethylether	CH_3CH_2-O-CH_2CH_3	Baker	p.A. abs.+)
Di-isopropylether	$(CH_3)_2CH$-O-$CH(CH_3)_2$	Baker	p.A.
Tetrahydrofuran		Baker	p.A.
Salpetersäure 65 %	HNO_3	Baker	p.A.

abs.+) Wassergehalt nach zusätzlicher Trocknung
≤ 0,0002 Gew % [10)]

Im folgenden wird Tetrahydrofuran mit THF und Salpetersäure 65 % mit HNO_3 abgekürzt.

3.3.2 Anfärbereagentien

Bei den in Kapitel 6.4 durchgeführten dünnschichtchromatographischen und den in Kapitel 6.2 beschriebenen säulenchromatographischen Isotopenanreicherungen sowie in Kapitel 5 wurden die SE mit einer 0,02 M Lösung von "Xylenolorange"+) in Methanol angefärbt. Die Platten wurden nach dem Anfärben mit gasförmigem Ammoniak besprüht [11 - 15].

+) Bezeichnung nach IUPAC:
3', 3"-Bis- (bis-carboxymethyl) aminomethyl)-kresolsulfonphthalein-Tetranatriumsalz

3.4 Geräte

3.4.1 Hochdruckflüssigkeitschromatograph

Es wurden für alle Experimente mit der Hochdruckflüssigkeits-chromatographie die HPLC-Pumpe "Constametric I" der Firma "Laboratory Data Control" eingesetzt. Diese Pumpe fördert bei einem Druck bis zu 350 bar 0,1 - 10 ml Flüssigkeit. Die Laufmittelzusammensetzung war in allen Fällen isokratisch. Als Einspritzblock wurde ein Modell der Firma "RHEODYNE" mit einer 50 µl-Schleife benutzt. Die Indizierung erfolgte über ein Ratemeter und Spektrometer der Firma "Tracerlab" mit einer Wahleinstellung von 10 - 100 k counts bei Maximalaus-schlag und Zeitkonstantenschaltung von 5 - 50 sec.
Die Durchflußzelle bestand aus einem modifizierten Szintillations-zähler der Firma "Tracerlab". Nach dem Umbau bestand dieser Durchflußszintilator aus zwei NaJ-(TlJ)-Platten (Durchmesser 1,2 cm), in denen ein Teflonschlauch einmal gewendelt war.

Die vom Detektor gemessene Impulsrate wird mit einem Flachbett-schreiber der Firma "Linseis" als Funktion der Zeit aufgezeich-net.

3.4.2 DC-Entwicklungskammern für die Dünnschichtchromatographie

Bei den dünnschichtchromatographischen Experimenten wurden Dünnschichtkammern der Firma "DESAGA", Format 10 x 20 cm, eingesetzt.
Auf die Auslegung der Kammer mit Filterpapier zur besseren Sättigung der Kammeratmosphäre wurde verzichtet.

4. GERÄTE ZUR DETEKTION RADIOAKTIVER STRAHLUNG

4.1 Flüssig Szintillations Spektrometer

Zur Detektion und quantitativen Bestimmung der Tritiumaktivität wurde das Gerät "Liquid Szintillations Spektrometer Tri-Carb 3255" der Firma "Packard" verwendet. Das Gerät besitzt einen automatischen Probenwechsler und kann bis zu 200 Proben gleichzeitig aufnehmen. Zur Messung der ß-Strahlung aus ^{3}H-Kernen besitzt es eine Festeinstellung. Die Meßzeit kann zwischen 0,1 und 120 Minuten variiert werden.
Die einzelnen Proben wurden in Einweg-Flüssigkeitsszintillationsfläschchen der Firma "Isomes" vermessen.

4.2 Gammaspektroskop

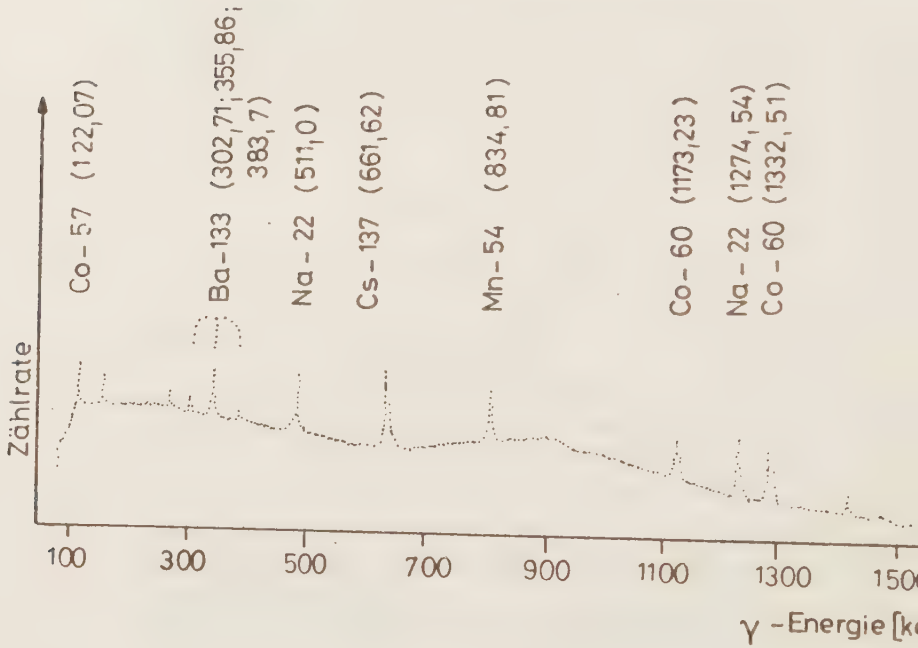
Zur Aufnahme und Auswertung von Gammaspektren wurde in der vorliegenden Arbeit das "SCORPIO-System" der Firma "CANBERRA" in Verbindung mit einem koaxialen Ge-(Li)-Detektor benutzt.

Daten des Detektors:

Schlummberger, DGL 20 F	
aktives Volumen 98 cm^3	
Auflösung bei 100 keV	1,0 keV
bei 1332 keV	2,1 keV (Co-60-Linie)
Peak-Comton-Verhältnis	40:1
Ansprechwahrscheinlichkeit	18,2 % (Co-60-Linie)

Das Scorpio-System der Firma Canberra ist ein computergesteuerter Vielkanalimpulshöhenanalysator, welcher sämtliche Impulse nach ihrer Höhe und in gleichbreite, aneinanderanschließende Kanäle sortiert (4096 Kanäle).
Die Eichung erfolgte mit Eichpräparaten der Firma "New England Nuclear".
Die im "Scorpio-System" vorprogrammierte Erstellung der Eichfunktion erfolgte über ein Polynom zweiten Grades.
Abbildung 1 zeigt das aufgenommene Eichspektrum nach einer Meßzeit von 200 s und Direktkontakt zwischen Probe und Detektor.

Abb. 1: Eichspektrum zur Eichung des Gamma-Spektrometers



Photonen einer bestimmten Energie werden bei der Registrierung nicht genau in einen Kanal "sortiert", sondern verteilen sich auf mehrere Kanäle. Die meisten Impulse werden dabei von dem Kanal gezählt, der der Gamma-Energie des einfallenden Photons entspricht. Da die Verteilung in Form einer Gausskurve vorliegt, ist das Verhältnis von Peakfläche zur höchsten Zählrate des gamma-Peaks eine Konstante (2,3) [8, 17].

Die Ermittlung der Nettozählrate erfolgte durch Ablesen der Impulse beim Peakmaximum und Subtraktion des Mittelwertes der Zählraten von jeweils fünf rechts und links des Peaks liegenden Kanälen.
Die relative Standardabweichung S_{rel} [%] der gammaspektrometrischen Nettozählrate X wird dargestellt als Wurzelfunktion der Zählrate:

$$S_{rel}\ \% = \frac{\sqrt{X}}{X} \cdot 100 \qquad (2)$$

Der Fehler für das Verhältnis zweier Isotope ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} \qquad (3)$$

5. RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR AUFKLÄRUNG DER WASSERLIGANDENZAHL BEIM DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRANSPORT DER SELTENEN ERDEN

Fast alle Autoren, die sich mit der praktischen Trennung der SE mittels dünnschichtchromatographischer Methoden beschäftigen, haben auch versucht, den Transportmechanismus aufzuklären und Hinweise auf die Struktur der transportierten Komplexe zu erlangen [5, 8, 19]. Erste Erkenntnisse über die Natur dieser Komplexe gewannen Abrahamer und Markus [20, 21, 22]. Sie berichteten vor allem über Konkurrenzreaktionen zwischen Wasser, Nitrat und organischen Solventien in den Ligandenhüllen um das zentrale SE-Atom. Ebenso fundamentale Arbeiten über die Stabilität anionischer und kationischer Nitratkomplexe in stark salpetersaurer Lösung verdanken wir E. Kriss und Z. Sheka [23, 24].
Bei den Arbeiten von Specker et al. zeigte sich, daß die R_f-Werte der SE bei dem dünnschichtchromatographischen Transport stark vom Salpetersäuregehalt des Laufmittels abhängen[25].
Hier wird ein Transportmechanismus vorgeschlagen, der, im Einklang mit den oben zitierten Arbeiten, auf Austauschreaktionen zwischen Nitrat, THF und Diethyl- bzw. Di-isopropylether in der mobilen, organischen und stationären, wässrigen Phase beruht. Diese zunächst rein qualitative Deutung wurde dann in weiteren Arbeiten spezifiziert [8].

Nach einem von McKay abgeleiteten Verfahren [26, 27] gelang es, Änderungen der Zusammensetzung der Komplexe in stationärer und mobiler Phase anzugeben. Die Anzahl der Nitratliganden in der stationären Phase bei der DC ist durch eine direkte Nitratbestimmung meßbar und für einige repräsentative SE-Elemente auch bestimmt worden [28].

Über die Rolle des Wassers sind bisher jedoch nur Deutungen angestellt worden, obwohl Untersuchungen zeigten, daß Wasser beim Transport der SE eine entscheidende Rolle spielt. Als sehr gute Möglichkeit, mehr über die Rolle des Wassers zu erfahren und bisherige Deutungen zu bestätigen oder zu modifizieren, bietet sich eine Indizierung des Wassers (aus der 65 %igen HNO_3) im Laufmittel mit Tritium an.

Ähnlich der quantitativen Bestimmung des Nitratgehaltes der SE-Komplexe sollte die Wasser-Ligandenzahl eines SE-Komplexes bestimmt werden durch Vergleich des H_2O-Gehaltes in einer vergleichbaren Zone der Kieselgelschicht ohne SE. Die Differenz zwischen Wassergehalt in der SE-Zone und dem Kieselgel ohne SE - im folgenden "Blindprobe" genannt - sollte ein Maß für die Koordinationszahl des Wassers sein.

5.1 Bestimmung der Wasser-Koordinationszahl durch Tritium-Markierung

Um einen statistisch eindeutigen Unterschied im Wassergehalt zwischen SE-Zone und Blindprobe zu erhalten, sollte die Menge an transportiertem SE-Nitrat möglichst groß sein. Entsprechende Voruntersuchungen ergaben [28, 29] eine Auftragsmenge von max. 200 µg SE^{3+}, wobei die SE in einem Methanol-HNO_3-Gemisch gelöst waren. Damit ist die Kapazität der verwendeten DC-Platten mit einer Schichtdicke von 0,2 mm erschöpft. Bei höherer Beladung bilden sich keine scharfen Substanzzonen mehr aus.

5.1.1 Experimentelles:

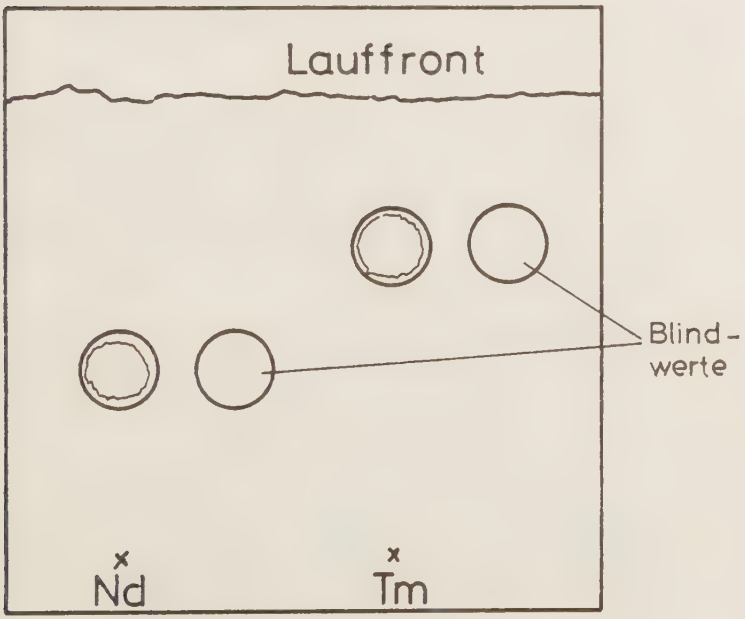
5 µl einer Lösung von 200 mg SE^{3+} in 5 ml HNO_3-Methanol wurden punktförmig auf eine DC-Platte aufgetragen. (Exemplarisch wurden die Elemente Neodym und Thulium eingesetzt.) Dies entspricht einer Menge von 200 µg SE^{3+}.
Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus

Di-isopropylether	100 ml
THF	80 ml
HNO_3	5 ml (≙ 1,75 ml H_2O)

eingesetzt. Zur Markierung wurden dem Laufmittel 10 µl Tritium-markiertes Wasser mit einer spezifischen Aktivität von 20 mCi/ml (≙ 200 µCi) zugefügt und 60 min chromatographiert.

Nach der Entwicklung wurden die Substanzzonen der SE durch Besprühen der Platte mit einer 0,02 M Xylenolorangelösung und anschließendem Bedampfen mit gasförmigem Ammoniak indiziert. SE-Zonen und Blindwerte mit identischen R_f-Werten wurden auf derselben Platte mit gleichgroßen Stanzen abgelöst (s. hierzu Abb. 2).

Abbildung 2: SE Substanzflecken und Blindwerte

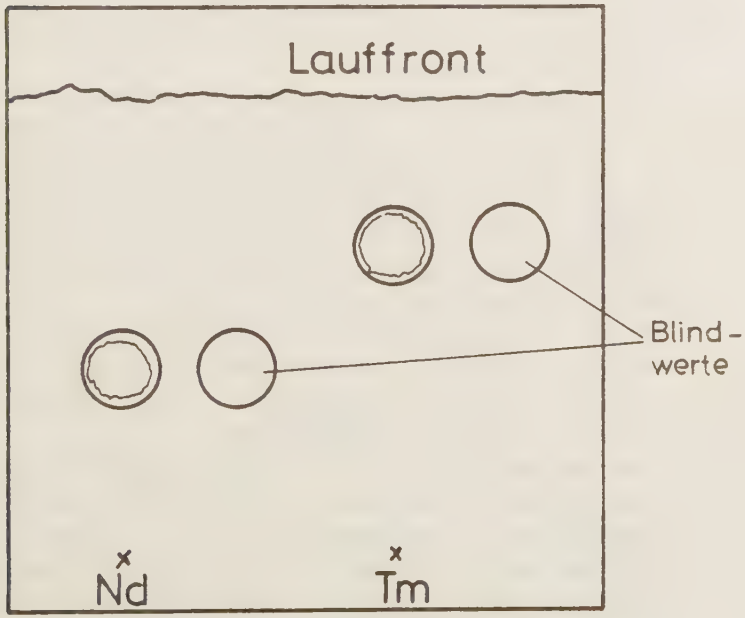


Entsprechende Voruntersuchungen zeigten, daß das Wasser von der Platte sehr rasch abdampft, nachdem die Platte der DC-Kammer entnommen wurde.
Es wurde deshalb versucht, das Verdampfen des markierten Wassers nach der Entnahme der DC-Platten zu verhindern, indem die Platten mit Neatan besprüht wurden. Die sich ausbildende Schutzschicht erstarrt jedoch zu langsam und ist auch nicht dicht genug, um die Desorption des Wassers zu unterbinden.
Die Methode wurde jedoch beibehalten, da hierdurch die ausgestanzten Zonen wesentlich leichter vom Trägermaterial abzulösen sind.
Die ausgestanzten, zerkleinerten Kieselgel-Schichten wurden in Szintillations-Fläschchen eingebracht und mit jeweils 5 ml Szintillationsflüssigkeit versetzt.
In umfangreichen Vorversuchen erwies sich der Szintillator "LUMA-GEL" [+)] den anderen getesteten Szintillatoren gegenüber in der Zählausbeute und Reproduzierbarkeit eindeutig überlegen. Dieser Szintillator hält das Kieselgel in feinverteilter und kolloidaler Form und verhindert eine Sedimentation. Hierdurch wäre sonst das adsorbierte, Tritium-markierte Wasser mit dieser Methode nicht mehr zu bestimmen.
Da die Desorption des markierten Wassers von der Platte nicht zu verhindern ist, ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Zählausbeute von der Zeit der Probenahme der Kieselgelflecken nach der Entnahme der DC-Platten aus der Kammer.
Vermessen werden auf einer Platte jeweils zwei kreisförmige Substanzflecken mit dem Radius r = 1,5 cm (Fläche 8,07 cm^2) und zwei Blindwerte gleicher Größe. Die in Tabelle 3 angegebenen Zählausbeuten sind Mittelwerte aus 20 Messungen in Abhängigkeit von der Zeit der Probenahme nach der Entwicklung der Platte.

[+)] Firma Lumac System AG, Aeschengraben 6, CH 4051 Basel 1

Nach der Entwicklung wurden die Substanzzonen der SE durch Besprühen der Platte mit einer 0,02 M Xylenolorangelösung und anschließendem Bedampfen mit gasförmigem Ammoniak indiziert. SE-Zonen und Blindwerte mit identischen R_f-Werten wurden auf derselben Platte mit gleichgroßen Stanzen abgelöst (s. hierzu Abb. 2).

Abbildung 2: SE Substanzflecken und Blindwerte

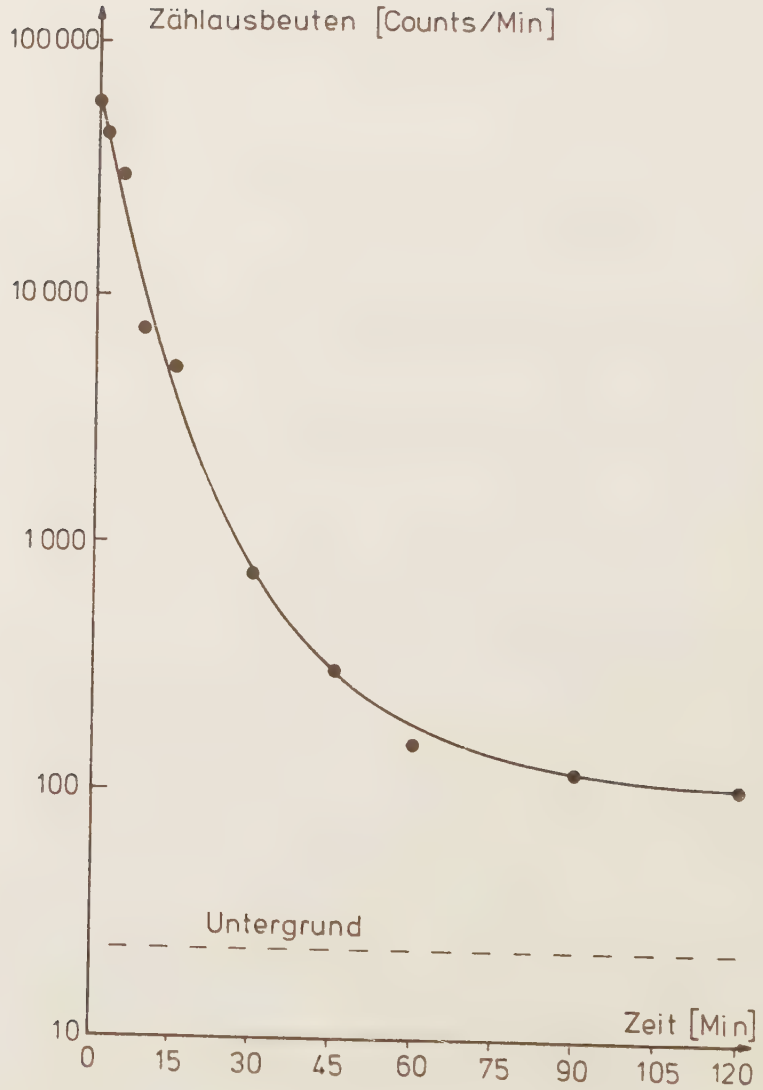


Entsprechende Voruntersuchungen zeigten, daß das Wasser von der Platte sehr rasch abdampft, nachdem die Platte der DC-Kammer entnommen wurde.
Es wurde deshalb versucht, das Verdampfen des markierten Wassers nach der Entnahme der DC-Platten zu verhindern, indem die Platten mit Neatan besprüht wurden. Die sich ausbildende Schutzschicht erstarrt jedoch zu langsam und ist auch nicht dicht genug, um die Desorption des Wassers zu unterbinden.
Die Methode wurde jedoch beibehalten, da hierdurch die ausgestanzten Zonen wesentlich leichter vom Trägermaterial abzulösen sind.
Die ausgestanzten, zerkleinerten Kieselgel-Schichten wurden in Szintillations-Fläschchen eingebracht und mit jeweils 5 ml Szintillationsflüssigkeit versetzt.
In umfangreichen Vorversuchen erwies sich der Szintillator "LUMA-GEL" [+)] den anderen getesteten Szintillatoren gegenüber in der Zählausbeute und Reproduzierbarkeit eindeutig überlegen. Dieser Szintillator hält das Kieselgel in feinverteilter und kolloidaler Form und verhindert eine Sedimentation. Hierdurch wäre sonst das adsorbierte, Tritium-markierte Wasser mit dieser Methode nicht mehr zu bestimmen.
Da die Desorption des markierten Wassers von der Platte nicht zu verhindern ist, ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Zählausbeute von der Zeit der Probenahme der Kieselgelflecken nach der Entnahme der DC-Platten aus der Kammer.
Vermessen werden auf einer Platte jeweils zwei kreisförmige Substanzflecken mit dem Radius r = 1,5 cm (Fläche 8,07 cm^2) und zwei Blindwerte gleicher Größe. Die in Tabelle 3 angegebenen Zählausbeuten sind Mittelwerte aus 20 Messungen in Abhängigkeit von der Zeit der Probenahme nach der Entwicklung der Platte.

[+)] Firma Lumac System AG, Aeschengraben 6, CH 4051 Basel 1

Tabelle 3: Mittelwerte der Zählausbeuten in Abhängigkeit von der Zeit der Probenahme nach Entwicklung der DC-Platten

t Min	Blindwert Counts/Min	S	S_{rel} [%]	Nd^{3+} Counts/Min	S	S_{rel} [%]	Tm^{3+} Counts/Min	S	S_{rel} [%]
0	59805,6	10412,15	17,41	59601,0	10942,74	18,36	58071,2	11167,09	19,23
1	46734,2	7056,86	15,10	47384,1	7917,88	16,71	48231,9	8204,25	17,01
5	31625,4	4721,67	14,93	30278,1	5092,78	16,82	30980,5	5332,72	17,31
10	7414,6	803,00	10,83	7548,1	742,73	9,84	7481,3	783,29	10,47
15	5495,0	846,23	15,40	5314,2	949,65	17,87	5619,0	915,90	16,30
30	759,4	80,72	10,63	750,7	83,33	11,10	800,6	78,78	9,84
45	305,8	25,72	8,41	290,1	23,00	7,93	315,7	25,92	8,21
60	169,4	9,30	5,49	178,4	8,80	4,93	178,8	9,96	5,57
90	125,6	8,06	6,42	130,1	6,67	5,13	123,9	6,10	4,92
120	109,2	5,27	4,83	112,4	5,66	5,04	120,4	6,49	5,39
Untergrund	23,5	0,97	4,14						


Zählausbeuten [Counts/Min]
100 000
10 000
1 000
100
10
Untergrund
Zeit [Min]
0
15
30
45
60
75
90
105
120

5.1.2 Diskussion der Meßergebnisse

Diese Meßergebnisse zeigen eindeutig keinen signifikanten Unterschied des Wassergehaltes in den SE-Zonen und den Blindproben. Der Grund hierfür liegt einerseits in den experimentellen Schwierigkeiten, die sich daraus ergeben, daß das Wasser sehr schnell vom Kieselgel verdampft. Die daraus resultierende Ungenauigkeit der Meßwerte führt dazu, keine Aussagen über den Wassergehalt der SE-Zonen mit dieser Methode machen zu können.

Eine Errechnung der Wasser-Ligandenzahl aus der eingesetzten SE-Menge und der Differenz der Zählausbeuten zwischen Substanz und Blindfleck erscheint deshalb willkürlich.
Andererseits gibt die Beobachtung, daß das Wasser in der SE-Zone gleichschnell verdampft, einen eindeutigen Hinweis darauf, daß Wasser mit Salpetersäure auf der gesamten Platte eine stationäre Phase ausbildet, die einen Transport und die Trennung der SE überhaupt erst ermöglicht. Als Komplexligand wird H_2O dagegen lediglich in einer äußeren Koordinationshülle gebunden sein und wird damit im Gegensatz zum Nitrat und THF ein schwächerer Komplexbildner sein.
Damit läßt sich auch zwanglos der sehr starke Einfluß von Wasser im Laufmittel auf die R_f-Werte deuten:

Wasser spielt im chromatographischen Geschehen zwei Rollen:

- einmal bildet es zusammen mit HNO_3 die stationäre Phase aus,

- andererseits wird es ausschließlich in der äußersten Koordinationshülle gebunden sein.

Hier hat aber ein Mehr oder Weniger an Wasser einen deutlichen Einfluß auf den hydrophoben bzw. hydrophilen Charakter des transportierten Komplexes. Der hydrophile Komplex wird sich statistisch mehr in der stationären Phase aufhalten und deshalb mit kleinerem R_f-Wert transportiert werden.

Die Ergebnisse, die bei den Untersuchungen mit Tritium-markiertem Wasser gewonnen wurden, gestatteten zwar - wegen der schwachen Bindung des Wassers in der äußeren Koordinationsphäre - keine quantitative Berechnung der Ligandenzahl, andererseits wurden die bisherigen Deutungen des Transportmechanismus deutlich erhärtet.

UNTERSUCHUNGEN ZUR ANREICHERUNG AUSGEWÄHLTER SE - ISOTOPE MIT HILFE CHROMATOGRAPHISCHER METHODEN

Vorherige Arbeiten [8, 9] ließen bereits den sicheren Schluß zu, daß bei der chromatographischen Trennung der SE Isotopenanreicherungseffekte auftreten. Dieser überaus überraschende Effekt wurde zum ersten Mal bei Sm^{3+}-Isotopen nachgewiesen [9] s. auch 30 - 38). Hierbei wurde die HPLC angewendet, der Nachweis erfolgte durch Vermessen des Isotopenverhältnisses am "Kopf" und am "Schwanz" eines Sm-Peaks mittels Thermionenmassenspektrometrie. In späteren Arbeiten [8] wurden Hinweise auf Isotopenanreicherungseffekte dann auch bei Cer-Isotopen und der Niederdrucksäulenchromatographie gefunden.
In der vorliegenden Arbeit sollen diese Effekte eingehender untersucht und optimiert werden. Vor allen Dingen soll jedoch die leistungsfähigste aller chromatographischen Methoden, die Dünnschichtchromatographie, zur Anreicherung von SE-Isotopen mit verwendet und besonders untersucht werden.
Der Nachweis der Anreicherung soll ausschließlich radiochemisch erfolgen, da die verschiedenen radioaktiven Isotope eines Elementes gammaspektroskopisch vermessen und quantitativ bestimmt werden können.

Die Anwendung dieser Methode grenzt die Auswahl der zur Untersuchung geeigneten Isotope zweifellos ein. Geeignet sind nämlich nur solche Elemente, die

- in ihrem natürlichen Vorkommen in einem Isotopengemisch vorliegen. Nach der "Mattauch'schen Isobarenregel"[47] ist dies bei jedem zweiten SE-Element der Fall.

- Die durch Neutroneneinfang gebildeten radioaktiven Isotope, die zur Messung herangezogen werden, müssen Halbwertzeiten und spezifische Aktivitäten aufweisen, die sie einer vernünftigen Handhabung und Messung zugänglich machen.

  Hierbei spielen

  1. das Mengenverhältnis der zu aktivierenden stabilen Isotope,

  2. deren Neutroneneinfangquerschnitt,

  3. die Halbwertzeit der gebildeten Isotope,

  4. der zur Aktivierung benutzte Neutronenfluß und

  5. die Bestrahlungsdauer

  eine Rolle.

Die zu erwartende Aktivität wird bekannterweise durch die Beziehung 4 ausgedrückt.

Gleichung 4:

$$A(1) = \frac{N_L \underline{\Phi} \sigma_1 \; m_1}{M_1} \; (1-e^{-\lambda_1 t})$$

A_1 = Größe der induzierten Aktivität A
für das Isotop (1)

N_L = Loschmidt-Zahl $[mol^{-1}]$

$\underline{\Phi}$ = Neutronenfluß $[n\ cm^{-2} s^{-1}]$

σ_1 = Neutroneneinfangquerschnitt für (1)

m_1 = Masse des zu aktivierenden Isotops (1) $[g]$

M_1 = Atomgewicht von (1) $[g\ mol^{-1}]$

λ_1 = spezifische Zerfallkonstante von (1) $[s^{-1}]$

t = Bestrahlungsdauer $[s]$

In vorliegender Arbeit wurde ausschließlich mit thermischen Neutronen aktiviert.

Bei rechnerischen Voruntersuchungen über die zu erwartenden Aktivitäten zeigte sich, daß besonders die Elemente Cer und Europium für die durchzuführenden Untersuchungen geeignet sind [39, 40].

6.1 Vorbemerkungen

Die Begriffe Trennung und Anreicherung werden im allgemeinen beschrieben durch die Änderung des Molenbruchs der Einzelkomponenten.
Der von Heumann neu eingeführte Begriff des Gesamttrennfaktors G [35] ist jedoch für die Beschreibung chromatographischer Trennungen sehr viel besser geeignet. Danach ist z.B. der Trennfaktor zweier Isotope das Verhältnis dieser Isotope in der "Kopf" - bzw. "Schwanz" - Fraktion einer Substanzzone, die bei einer chromatographischen Trennung erhalten wurde.

$$G = \frac{\text{Isotopenverhältnis in der Kopffraktion}}{\text{Isotopenverhältnis in der Schwanzfraktion}}$$

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhältnis zweier Isotope repräsentiert durch den Quotienten der Nettozählrate der für diese Isotope charakteristischen gamma-Emissionslinien.

Ausgewertet wurden solche gamma-Emissionslinien, die

- in ihrer Intensität möglichst hoch sind,
- nicht von den Emissionslinien anderer Isotope überlagert werden,
- eine etwa vergleichbare Intensität haben, d.h. Zählrate Peak A:Zählrate Peak B $\leq$ 10

  und
- in einem für den verwendeten Ge-(Li)-Detektor gut meßbaren Bereich, d.h. zwischen 90 und 1500 keV liegen.

In der folgenden Tabelle sind die Isotope und ihre physikalischen Eigenschaften angegeben, die zur Untersuchung chromatographischer Isotopenanreicherungseffekte herangezogen wurden [40, 41].

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften der zur Messung der Isotopenanreicherung verwendeten Isotope

stabiles Nuklid	Häufigkeit [%]	aktives Nuklid	$T_{1/2}$	E_{keV}	P [%]
Ce-140	88,48	Ce-141	32,5d	145,45	48
Ce-142	11,07	Ce-143	33 h	293,3	43,3
Eu-151	47,8	Eu-152	12,7a	344,3	27
Eu-153	52,2	Eu-154	8,5a	123,1	40,46

P = Emissionswahrscheinlichkeit

E = Energie der gamma-Emissionslinie

$T_{1/2}$ = Halbwertzeit

In den folgenden Kapiteln sind die Ergebnisse dieser Messungen beschrieben.

6.2 Niederdrucksäulenchromatographische Anreicherung von Cer-Isotopen

6.2.1 Beschreibung des Verfahrens

Zur Untersuchung des Isotopenanreicherungseffektes von Cer-Isotopen beim chromatographischen Transport über Niederdruck-Säulen wurden zwei Säulen, die mit Kieselgel 60 gefüllt waren, hintereinander geschaltet (s. hierzu auch Kapitel 3.2.3). Vorversuche zeigten, daß das Laufmittel der Zusammensetzung

Diethylether	100
THF	20
HNO_3 (65 %)	5

für die oben beschriebenen Untersuchungen am geeignetsten war. Die optimale Durchflußgeschwindigkeit war 1,25 ml/min. Diese konstante Durchflußgeschwindigkeit wurde durch einen hydrostatischen Druck, der durch ein 2,40 m oberhalb der Säule befindliches Vorratsgefäß erzeugt wurde, erhalten.
Bei diesen konstanten chromatographischen Bedingungen wurden 50 µl einer 1 M Ce^{3+} Lsg ($\hat{=}$ 7 mg Ce^{3+}) Lösung in Methanol/HNO_3 3:1 auf die Säule aufgegeben.
Die Aufgabe erfolgte über einen Dreiwegehahn oberhalb der ersten Trennsäule. Die sehr gut zu reproduzierende Retentionszeit des Cer betrug hierbei 187 Minuten, die Peakbasisbreite 39 Minuten.

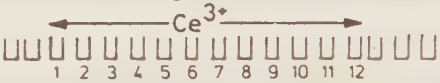
Die Indizierung der Fraktionen, die Cer enthalten, erfolgte durch Entnahme kleiner Flüssigkeitsmengen aus den Einzelfraktionen, Aufbringen auf Kieselgelplatten und Indizierung durch Besprühen mit einer 0,02 M Xylenolorange-Lösung und Bedampfen mit gasförmigem Ammoniak.

Das Cer-haltige Eluat wurde in zwölf Fraktionen zu je 3,75 ml (entspricht einer Auffangzeit von drei Minuten) aufgeteilt. Die bisher beschriebene Trennoperation wurde zehnmal wiederholt. Die entsprechenden Fraktionen dieser zehn Säulendurchläufe wurden vereinigt. (Diese Wiederholungen waren nötig, um die zur Neutronenaktivierung notwendige Menge Cer zu erhalten.)
Die so gewonnenen zwölf vereinigten Fraktionen wurden in drei Teile mit je vier Fraktionen unterteilt:
eine "Kopf" - "Mitte" - und "Schwanz" - Fraktion und zusammengegeben.
Diese nun nur noch drei Fraktionen wurden vorsichtig mit einem Oberflächenstrahler zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 0,5 ml HNO_3 aufgenommen. Diese Cer-Lösungen wurden quantitativ auf Quarzfritten aufgebracht, getrocknet und in Quarzglasrohr eingeschmolzen.
Die Proben wurden 25 h lang mit einem Neutronenfluß von 10^{14} n cm^{-2} s^{-1} im Forschungsreaktor "Merlin" der Kernforschungsanlage Jülich aktiviert. Die nunmehr hochaktiven Proben klangen 24 h lang ab. Diese relativ lange Wartezeit war unbedingt nötig, um die Aktivitäten von Si-31, Na-24 und anderer Fremdaktivitäten, die bei den vorangegangenen Arbeitsschritten eingeschleppt wurden, wenigstens teilweise abklingen zu lassen.
Die Quarzfritten wurden in einer Glove-Box aus der Quarzampulle entfernt und ohne weitere Aufbereitung und unter gleichen geometrischen Bedingungen gammaspektroskopisch vermessen.

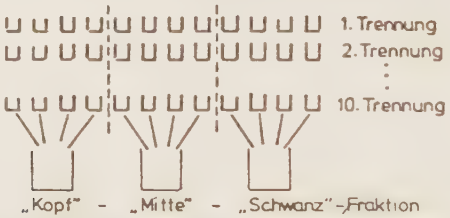
Zur Verdeutlichung sind die einzelnen Operationen in Abbildung 4 nochmals schematisch aufgezeigt.

I Trennoperation

II Chemische Indizierung der Cer enthaltenden Fraktionen



III 10-malige Wiederholung der Schritte I und II und Vereinigung der entsprechenden Fraktionen in 3 Teile



IV Vorsichtiges Einengen der 3 Fraktionen und Aufnehmen mit 0,5 ml HNO_3

V Aufbringen auf Quarzfritten-Verpacken und Versand nach Jülich

VI Bestrahlung-Transport der Proben nach Bochum-Auspacken der Proben in einer Glove-Box und Gammaspektroskopische Vermessung

VII 6-malige Wiederholung der Schritte I-VI

6.2.2 Ergebnisse der Messungen

Das gesamte, oben beschriebene Verfahren, d.h. alle Operationen von der zehnmaligen Cer-Trennung bis zur Bestrahlung und Vermessung, wurde sechsmal durchgeführt. Nun hat bei diesen sechs Messungen jede Cer-Fraktion "Kopf - Mitte - Schwanz" jeweils naturgemäß einen etwas unterschiedlichen Absolutgehalt an Cer. Dadurch sind die Nettozählraten der Cer-Isotope absolut gesehen zwangsläufig unterschiedlich und damit nicht vergleichbar.

Für eine Aussage über einen Isotopeneffekt bei der oben beschriebenen Trennung ist jedoch nach der benutzten Definition des Gesamttrennfaktors G (siehe Kapitel 6) lediglich der Quotient der Nettozählraten der Einzelisotope als Ausdruck für das bestehende Isotopenverhältnis von Bedeutung. Den Bezugsstandard der Trennung stellte die Vereinigung der drei Einzelfraktionen dar.
Da die einzelnen Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt wurden, wurden die jeweils gemessenen Nettozählraten mit Gleichung 5 auf den Zeitpunkt der ersten Messung zurückgerechnet (normiert).

$$Z = Z_o e^{\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t} \qquad (5)$$

Z_o = Zählrate zum Zeitpunkt der ersten Messung

Z = gemessene Nettozählrate

$t_{1/2}$ = Halbwertzeit des gemessenen Nuklids

t = Zeitdifferenz in Stunden zwischen erster und n-ter Messung (n = 3-6)

Zur Verdeutlichung soll die Berechnung des Gesamttrennfaktors G (Definition siehe Kapitel 6.1) für die erste Messung an dieser Stelle einmal exemplarisch durchgeführt werden.

$$G = \frac{\text{Isotopenverhältnis in der Kopffraktion}}{\text{Isotopenverhältnis in der Schwanzfraktion}} = \frac{Q_K}{Q_{Sch}}$$

$$= \frac{(Z_{\text{BruttoCe-141 Kopf}} - U_{\text{Ce-141 Kopf}}):(Z_{\text{Brutto Ce-143 Kopf}} - U_{\text{Ce-143 Kopf}}}{(Z_{\text{BruttoCe-141 Schwanz}} - U_{\text{Ce-141 Schwanz}}):(Z_{\text{BruttoCe-143 Schwanz}} - U_{\text{Ce-143 Schwanz}}}$$

$$= \frac{(4181-2413,8):(3845-793,8)}{(4636-2527,9):(4197-847,0)} = \frac{1767:3051}{2108:3350} = \frac{0,58}{0,63} = 0,921$$

Q_K; Q_{Sch} = Quotienten der Nettozählraten der vermessenen gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 der "Kopf"-bzw. der "Schwanz"-Fraktion

$Z_{\text{Brutto Ce-141 Kopf}}$ = Bruttozählraten der gamma-Emissionslinie
$Z_{\text{Brutto Ce-141 Schwanz}}$ 145,45 keV des Nuklids Cer-141 in der "Kopf"- bzw. "Schwanz"-Fraktion.

$Z_{\text{Brutto Ce-143 Kopf}}$ = Bruttozählraten der gamma-Emissionslinie
$Z_{\text{Brutto Ce-143 Schwanz}}$ 293,3 keV des Nuklids Ce-143 in der "Kopf"- bzw. "Schwanz"-Fraktion.

$U_{\text{Ce-141 Kopf}}$ = Mittelwerte aus zehn Untergrundwerten links und
$U_{\text{Ce-143 Kopf}}$ rechts der vermessenen gamma-Emissionslinien
$U_{\text{Ce-141 Schwanz}}$ der einzelnen Fraktionen.
$U_{\text{Ce-143 Schwanz}}$

Tabelle 5 zeigt die Quotienten der Nettozählraten der vermessenen gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143.

Tabelle 5: Quotienten der Nettozählraten der vermessenen gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143

Messung-Nr.	Q_K	Q_M	Q_{Sch}	Q_{St}
1	0,58	0,61	0,63	0,62
2	0,61	0,63	0,64	0,63
3	0,60	0,64	0,67	0,64
4	0,60	0,63	0,67	0,63
5	0,60	0,63	0,65	0,64
6	0,55	0,62	0,65	0,60
$\overline{Q}$	0,59	0,63	0,65	0,63
S	0,015	0,011	0,016	0,015
S_{rel} %	2,60	1,74	2,48	2,46

Q_K = Quotient der Nettozählraten der Cer Isotope 141:143 der "Kopf"-Fraktion

Q_M = Quotient der Nettozählraten der Cer Isotope 141:143 der "Mittleren"-Fraktion

Q_{Sch} = Quotient der Nettozählraten der Cer Isotope 141:143 der "Schwanz"-Fraktion

Q_{St} = Quotient der Nettozählraten der Cer Isotope 141:143 des Standards

Bei einer kritischen Betrachtung der Meßergebnisse taucht nun die Frage auf, ob die gemessenen unterschiedlichen Isotopenverhältnisse in den "Kopf"- bzw. "Schwanz"-Fraktionen statistisch unterschiedlich sind oder zu einem gemeinsamen Mittelwert

$$\bar{Q}_{ges.} = \frac{\bar{Q}_{Kopf} + \bar{Q}_{Schwanz}}{2}$$

zusammengefaßt werden können und damit auf zufälligen Fehlern bzw. Streuungen beruhen.
Mit Hilfe des F- und t-Tests [42-44] wurde jedoch auf dem 99,9 % Signifikanzniveau die Anreicherung des schweren Isotops am Kopf des Eluats sowohl gegenüber dem Standard als auch gegenüber der Schwanzfraktion abgesichert.
Die Abreicherung des leichteren Nuklids gegenüber dem Standard konnte mit 95 % Sicherheit festgestellt werden, ist also "wahrscheinlich".
Wegen des außerordentlichen Aufwandes und der relativ geringeren Leistungsfähigkeit der Niederdrucksäulenchromatographie wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Der mittlere Gesamttrennfaktor $\bar{G}$ beträgt nach den durchgeführten sechs Messung:

$$G = \frac{0,59}{0,65} = 0,907$$

Damit ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit, Cer-Isotope, die sich nur um zwei Masseneinheiten voneinander unterscheiden, mit Hilfe der Niederdrucksäulenchromatographie anzureichern. Zur Entwicklung eines mehrstufigen Trennverfahrens zur präparativen Darstellung isotopenreinen Cers ist damit ein neuer Weg aufgezeigt.

6.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographische Anreicherung von SE-Isotopen am Beispiel der Elemente Cer und Europium

Auf den grundsätzlichen Effekt der Isotopenanreicherung der SE bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurde bereits in Kapitel 6. hingewiesen. Diesen Untersuchungen jedoch kommt insofern ein Modellcharakter zu, als sie an synthetischen Samariumisotopengemischen durchgeführt wurden.
Hierbei gelang der Nachweis der Anreicherung des schwereren Isotops Sm-154 von seinem um 10 Masseneinheiten leichteren Isotops mit einem Gesamttrennfaktor 1,06. Die verwendete Nachweismethode - die Thermionenmassenspektroskopie - ist jedoch außerordentlich aufwendig und damit nicht beliebig verfügbar.
Im Unterschied zu den bisherigen Arbeiten wird jetzt folgender Weg zur Isotopenanreicherung Seltener Erden mittels der Hochdruckflüssigkeitschromatographie beschritten:

1. Statt eines synthetischen Isotopengemisches werden exemplarisch natürliche Isotopengemische der Elemente Cer und Europium angereichert. Bei der Auswahl der Elemente wurden die gleichen Maßstäbe wie in Kapitel 6.2 angelegt. Die Massendifferenz der vermessenen Nuklide beträgt nur zwei Einheiten.

2. Die Detektion der Isotopenverhältnisse erfolgte wieder über die Messung von gamma-Emissionslinien neutronenaktivierter Nuklide.

6.3.1 Experimentelles

6.3.1.1 Aktivierung der Elemente

Die zu erwartenden Aktivitäten der bei der Neutronenaktivierung erhaltenen aktiven Isotope Cer-141-143 bzw. Eu-152-154 wurden zunächst nach einer Tabelle von F. Baumgärtner [39] berechnet. Anschließend wurden

2,14 ml einer 0,1 m Cernitratlösung ≙ 30 mg Cer
bzw.
10 µl einer 0,1 m Europiumnitratlösung
≙ 152 µg Eu^{3+}

auf Quarzfritten aufgebracht, unter einer Rotlichtlampe getrocknet und eingebettet in Quarzwolle, in Quarzröhrchen eingeschmolzen.

Diese unter peinlichster Sauberkeit hergestellten Proben wurden anschließend im Forschungsreaktor "Merlin" der Kernforschungsanlage Jülich bei einem Neutronenfluß von $9{,}8 \cdot 10^{13}$ n $cm^{-2}s^{-1}$ aktiviert. Tabelle 6 zeigt die eingesetzten Substanzmengen, die Bestrahlungsdauer, die Zeit zwischen Bestrahlungsende und Empfangstermin sowie die erhaltenen Aktivitäten der Elemente Cer und Europium.

Tabelle 6: Eingesetzte Menge SE, Bestrahlungsdauer, Abklingzeit und erhaltene Aktivität der Elemente Cer und Europium

Element	bestrahlte Menge SE	Bestrahlungs dauer	Abkling-zeit	Aktivi-tät
Cer	30 mg	24 h	4 h	44 mCi
Eu	152 ug	24 h	24 h	25 mCi

6.3.1.2 Durchführung der Trennung

Die aktivierten Nitrate der SE wurden durch Erwärmen mit 1 ml Salpetersäure (65 %) aus den Quarzfritten gelöst. Im Falle des Cers wurde dieser Lösung anschließend ein wenig Wasserstoffperoxid (ca. 0,1 ml 30 %iger Lösung) zur Reduktion des vierwertigen Cers zugegeben. Danach wurden die Lösungen in Meßkolben mit Methanol auf 2 ml aufgefüllt, mit einem Salpetersäure-/Methanol-Gemisch (1:1) verdünnt,

Verdünnung Ce 1: 5

Eu 1:10

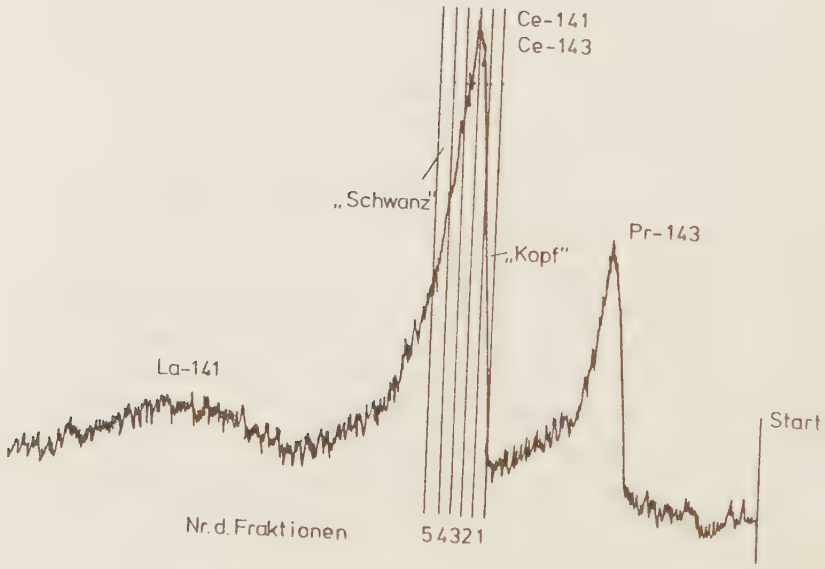
und in Rollrandfläschchen überführt.

Von den so hergestellten Lösungen werden jeweils 50 ul ($\hat{=}$ 150 ug Ce^{3+} bzw. 0,38 ug Eu^{3+}) mit einer Mikroliterspritze in den Einspritzblock des Hochdruckflüssigkeitschromatographen injiziert.

In umfangreichen Voruntersuchungen zeigte sich, daß es von entscheidender Bedeutung ist, die Säule (siehe auch Kapitel 3.2.2) optimal zu äquilibrieren. Darunter ist zu verstehen, daß die Säule ständig mit einem Laufmittelfluß von 0,5 ml/Min durchzuspülen ist. Zwei Stunden vor Beginn der eigentlichen Trennoperation wird der Fluß auf die Menge gesteigert, bei der auch die Trennung durchgeführt wurde (2,2 ml/min). Das Laufmittel war ein Gemisch aus Di-isopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure (100/35/4). Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nur bei Beachtung dieser äußeren Bedingungen ein Isotopenanreicherungseffekt zu erwarten ist.

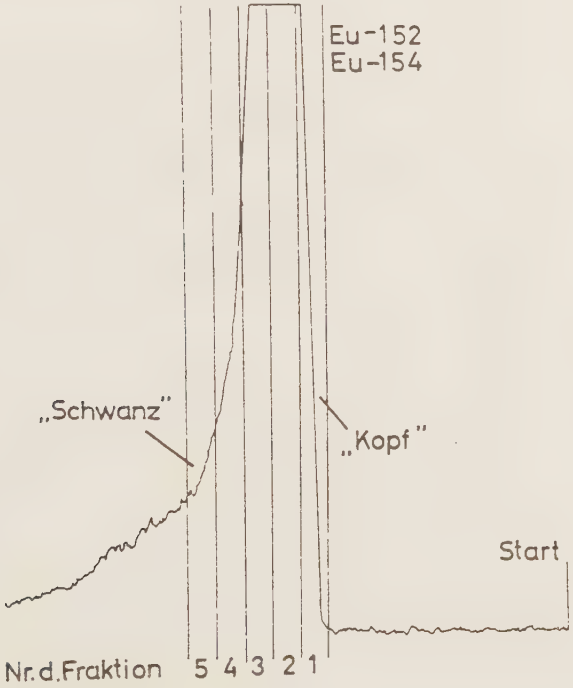
Die Beobachtung des Durchbruchs der SE-Isotope erfolgte durch Detektion der von den aktivierten Nukliden ausgesendeten Gammastrahlung mittels eines NaJ-(Tl)-Durchflußzählers (Kapitel 3.4.1). Zur Messung einer Anreicherung wurden diese Substanzzonen in fünf Fraktionen zu je einer Minute aufgeteilt. Die Abbildungen 5A und 5B zeigen die für Cer und Europium erhaltenen Chromatogramme und die durchgeführte Fraktionierung der Cer- und Europium-Substanzzonen.

Abbildung 5A: Chromatogramm und Fraktionierung des Elements Cer



Die zu beobachtenden hohen Intensitäten der Lanthan- Praseodym-Signale sind auf die hohe spezifische Aktivität von La-141 und Pr-143 zurückzuführen und sind in dieser Form kein direktes quantitatives Maß für die Menge der Verunreinigung des eingesetzten Cers.

Abbildung 5B: Chromatogramm und Fraktionierung des Elements Europium



Die erhaltenen Fraktionen jeweils einer Trennung wurden von einem Fraktionssammler aufgefangen und sofort unter gleichen geometrischen Bedingungen gammaspektroskopisch vermessen.

6.3.2 Auswertung

6.3.2.1 Gammaspektroskopische Vermessung der erhaltenen Cer-Fraktionen

Bei jeder Fraktion wurden die Isotope Ce-141 und Ce-143 vermessen. Zur Feststellung einer Anreicherung wurden der Quotient der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien dieser Nuklide gebildet. Die Tabellen 7, 8 zeigen die Quotienten dieser Nettozählraten der einzelnen Fraktionen. Um die Meßwerte einer statistischen Auswertung mit Hilfe des F- und t-Tests zugänglich zu machen, sind die Nettozählraten zuvor nach Gleichung (5) auf den Zeitpunkt der ersten Messung normiert.

Tabelle 7: Auf den Zeitpunkt der ersten Messung normierte Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141- und Ce-143 der einzelnen Fraktionen (erster Meßzeitraum).

Messung Nr.	Q_1	S_{rel} [%]	Q_2	S_{rel} [%]	Q_3	S_{rel} [%]	Q_4	S_{rel} [%]	Q_5	S_{rel} [%]	Q_{St}	S_{rel} [%]
1	1,50	1,96	1,52	4,66	1,56	2,57	1,60	3,58	1,63	4,01	1,55	2,44
2	1,53	1,94	1,56	4,03	1,59	2,99	1,61	4,74	1,62	4,68	1,56	3,54
3	1,49	1,29	1,56	2,51	1,57	2,03	1,61	3,57	1,65	1,18	1,53	3,51
4	1,48	4,33	1,49	0,71	1,54	1,71	1,57	3,67	1,60	1,84	1,53	0,94
5	1,43	1,50	1,47	1,27	1,49	2,64	1,60	0,70	1,60	1,18	1,55	4,09
6	1,51	2,35	1,57	0,88	1,59	0,84	1,60	0,98	1,61	1,02	1,55	0,99
7	1,52	1,52	1,57	1,78	1,62	1,18	1,69	1,37	1,72	1,72	1,60	1,18
8	1,50	1,76	1,56	1,75	1,57	2,15	1,57	4,95	1,67	4,81	1,53	2,17
$\bar{Q}$	1,50		1,54		1,57		1,61		1,64		1,55	
S	0,020		0,039		0,039		0,038		0,041		0,023	
S_{rel} [%]	1,33		2,55		2,49		2,34		2,52		1,50	

Q_1 - Q_5 = Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 der Fraktionen 1-5

Q_{St} = Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 des Standards

$\bar{Q}$ = Mittelwert der Quotienten

Tabelle 8: Auf den Zeitpunkt der ersten Messung normierte Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 der einzelnen Fraktionen (zweiter Meßzeitraum)

Messung Nr.	Q_1	S_{rel} [%]	Q_2	S_{rel} [%]	Q_3	S_{rel} [%]	Q_4	S_{rel} [%]	Q_5	S_{rel} [%]	Q_{St}	S_{rel} [%]
1	1,49	1,36	1,53	1,94	1,60	0,34	1,64	0,69	1,64	0,95	1,56	2,15
2	1,49	2,10	1,49	0,99	1,50	3,05	1,56	1,21	1,58	1,83	1,53	0,94
3	1,50	4,40	1,55	2,13	1,58	0,46	1,59	1,15	1,60	0,57	1,56	1,10
4	1,51	2,98	1,55	1,26	1,56	1,58	1,58	1,52	1,62	1,37	1,56	2,01
5	1,53	0,55	1,56	0,94	1,64	0,91	1,66	0,64	1,66	0,64	1,56	1,80
6	1,53	0,92	1,54	1,98	1,56	2,01	1,56	1,01	1,66	2,73	1,54	2,67
7	1,49	0,62	1,52	2,25	1,57	0,71	1,59	1,30	1,61	4,35	1,55	2,15
8	1,51	0,72	1,56	2,98	1,57	1,08	1,62	2,05	1,62	0,72	1,59	0,77
9	1,48	1,99	1,49	0,92	1,54	1,16	1,56	4,71	1,58	0,84	1,53	1,03
10	1,52	1,32	1,53	1,34	1,56	0,87	1,60	4,44	1,63	3,48	1,56	1,57
$\bar{Q}$	1,505		1,53		1,57		1,60		1,62		1,55	
S	0,018		0,022		0,036		0,035		0,029		0,014	
S_{rel} [%]	1,18		1,46		2,33		2,19		1,77		0,91	

Q_1 - Q_5 = Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 der Fraktionen 1-5

Q_{St} = Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 des Standards

$\bar{Q}$ = Mittelwert der Quotienten

Die mittleren Gesamttrennfaktoren bei der hochdruck-flüssigkeitschromatographischen Anreicherung der Isotope Ce-143 gegenüber Ce-141 betragen für die zwei Meßzeiträume 0,915 (8 Einzelmessungen) bzw. 0,929 (10 Einzelmessungen) und sind damit im Rahmen der Standardabweichung als gleich anzusehen. Die Anreicherung des schweren Nuklids Ce-143 am "Kopf" gegenüber dem Standard und der "Schwanz"-Fraktion wurde jeweils mit Hilfe des t-Tests hochsignifikant nachgewiesen (99,9 %ige statistische Sicherheit).

6.3.2.2 Gammaspektroskopische Vermessung der erhaltenen Europium Fraktionen

Die Auswertung der Messung geschah wie in Kapitel 6.3.2.1 beschrieben. Da die Halbwertzeiten der vermessenen Europium Nuklide gegenüber dem Meßzeitraum sehr groß sind, war bei der Auswertung eine Normierung der Nettozählraten wie im vorangegangenen Kapitel nicht notwendig. Tabelle 9 zeigt die Quotienten der Nettozählraten der einzelnen Europium-Fraktionen.

Tabelle 9: Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu-152 und Eu-154 der einzelnen Fraktionen

Messung Nr.	Q_1	S_{rel} [%]	Q_2	S_{rel} [%]	Q_3	S_{rel} [%]	Q_4	S_{rel} [%]	Q_5	S_{rel} [%]	Q_{St}	S_{rel} [%]
1	0,368	0,72	0,375	2,45	0,376	0,53	0,380	2,18	0,391	2,18	0,378	1,53
2	0,368	1,58	0,370	0,54	0,388	0,85	0,388	2,98	0,392	2,25	0,382	1,08
3	0,368	0,51	0,372	3,25	0,376	0,71	0,382	0,63	0,392	1,43	0,376	1,74
4	0,370	2,44	0,373	2,95	0,383	0,53	0,388	0,67	0,394	2,55	0,382	1,40
5	0,368	1,34	0,370	1,52	0,381	0,64	0,384	0,87	0,392	2,03	0,381	1,32
6	0,370	0,91	0,380	2,43	0,382	0,74	0,383	0,88	0,393	2,10	0,380	1,29
7	0,369	0,89	0,371	1,72	0,385	0,51	0,384	0,91	0,392	1,71	0,379	1,40
8	0,369	1,41	0,371	0,59	0,379	0,63	0,385	1,42	0,391	1,82	0,380	1,41
9	0,369	1,50	0,371	0,78	0,381	0,41	0,385	0,71	0,392	1,42	0,380	1,02
$\bar{Q}$	0,369		0,373		0,381		0,384		0,392		0,380	
S	0,0011		0,0032		0,0039		0,0026		0,0009		0,0019	
S_{rel} [%]	0,30		0,86		1,03		0,68		0,23		0,50	

$Q_1 - Q_5$ = Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu-152 und Eu-154 der Fraktionen 1-5

Q_{St} = Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu-152 und Eu-154 des Standards

$\bar{Q}$ = Mittelwert der Quotienten

Der mittlere Gesamttrennfaktor bei der hochdruckflüssigkeits-chromatographischen Anreicherung der Isotope Eu-152 gegenüber Eu-154 betrug nach neun durchgeführten Einzelbestimmungen 0,971. Wie auch bei der HPLC-Anreicherung des Cers ließ sich mit Hilfe von F- und t-Test der Unterschied der gemittelten "Kopf-Quotienten Q_1" vom gemittelten Standard-Quotienten $\bar{Q}_{St}$ und gemitteltem "Schwanz-Quotient" $\bar{Q}_5$ mit 99,9 %iger statistischer Sicherheit nachweisen. Damit ergibt sich hochsignifikant die Anreicherung von Eu-154 gegenüber Eu-152 in der "Kopf"-Fraktion gegenüber dem Standard. Mit gleicher statistischer Aussagekraft ergibt sich daraus ebenfalls die korrespondierende Abreicherung gegenüber der "Schwanz"-Fraktion.

6. 4 Dünnschichtchromatographische Anreicherung von Europium Isotopen

6.4.1 Allgemeines

Nach den bisherigen vielversprechenden Ergebnissen zur Anreicherung SE-Isotope mittels Säulenchromatographie und HPLC wird im folgenden untersucht, ob auch bei der DC Isotopeneffekte auftreten.
In der Literatur findet sich kein Hinweis darauf, daß die DC jemals zur Isotopenanreicherung eingesetzt wurde. Andererseits hat sich bei analytischen Problemstellungen, d.h. bei der Trennung sehr kleiner Substanzmengen SE, die DC als die leistungsfähigste chromatographische Methode erwiesen. So gelang es z.B. auf einer Trennstrecke von nur 16 cm alle 15 SE quantitativ voneinander zu trennen [45].
Bei der Übertragung der säulenchromatographischen Anreicherung von SE-Isotopen auf die DC ergeben sich jedoch zunächst erhebliche praktische Schwierigkeiten. Bei der Niederdrucksäule und der HPLC ist es relativ einfach, eine Fraktionierung der Substanzzone reproduzierbar zu definieren und durchzuführen.
Bei der DC werden bei der Trennung der SE mit dem bekannten Laufmittelsystem "halbmondförmige" Substanzzonen (s. Abb. 6) erhalten.

Abbildung 6: Trennung aller SE - Substanzzonenform [5)]

Laufmittel : 100 Diethylether
2 HDEHP
3,5 HNO_3 65%

rel. Luftfeuchte : 54 %

Sorbens: Silanisiertes Kieselgel,
Schichtdicke 0,25 mm
getrennt werden 0,3 µl der Nitrate
der Lanthanide: La - Lu

Es ist natürlich sofort einsichtig, daß in diesem Fall eine Einteilung der Substanzzonen in "Kopf-Mitte-Schwanz" rein willkürlich und nicht reproduzierbar ist. Es mußte deshalb zunächst eine Methode gefunden werden, die Fleckform in eine geometrische Form zu bringen, die eine solche Einteilung erlaubt.

Parameter, die die Fleckform der Substanzzonen beim DC-Transport beeinflussen, sind:

- Laufmittelzusammensetzung
- aufgetragene Substanzmenge
- Beschaffenheit des Sorbens (z.B. Art des Kieselgels, relative Luftfeuchte)
- Form der Probenaufgabe (z.B. Trocknung der Startflecke)

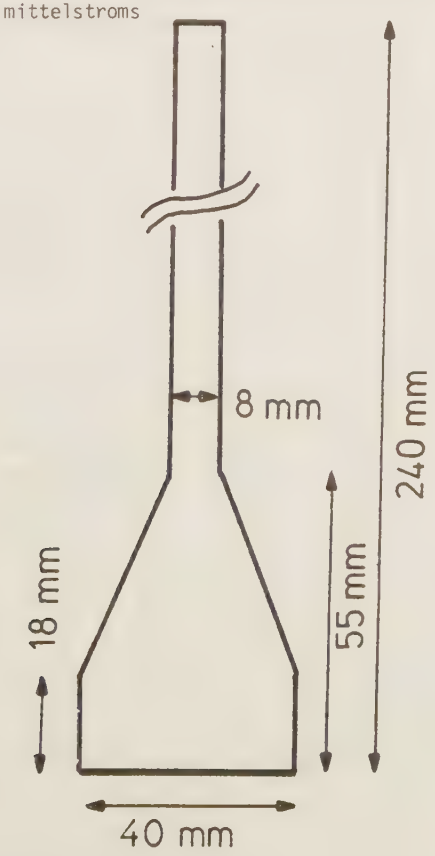
Durch systematische Variation dieser Einflüsse allein konnte das oben beschriebene Problem nicht befriedigend gelöst werden. Aus der Literatur ist bekannt [46], daß sich die Substanzzonen durch Einengung des Laufmittelstroms konzentrieren lassen. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 7.

Abbildung 7: E. Stahl [47]

Zitat: Abb. 42 Dünnschicht-Chromatogramm mit Kielstreifeneinteilung. Die Trennung erfolgt bandförmig, nur bei größeren Mengen (Mitte) kann eine Λ-Form auftreten.

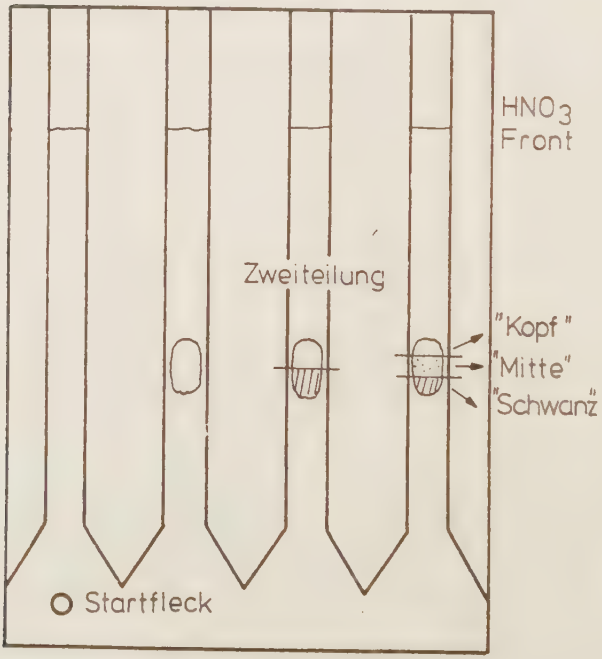
Dieses Prinzip der Veränderung des Laufmittelstroms und der damit verbundenen Möglichkeit der Manipulation der Substanzfleckform wurde zur Lösung des oben genannten Problems angewendet.
Als geeignet erwies sich nach entsprechenden Vorversuchen eine Eingrenzung des Laufmittelstroms mit Hilfe einer selbstgefertigten Schablone wie sie Abbildung 8 zeigt.

Abbildung 8: Verwendete Schablone zur Begrenzung des Laufmittelstroms



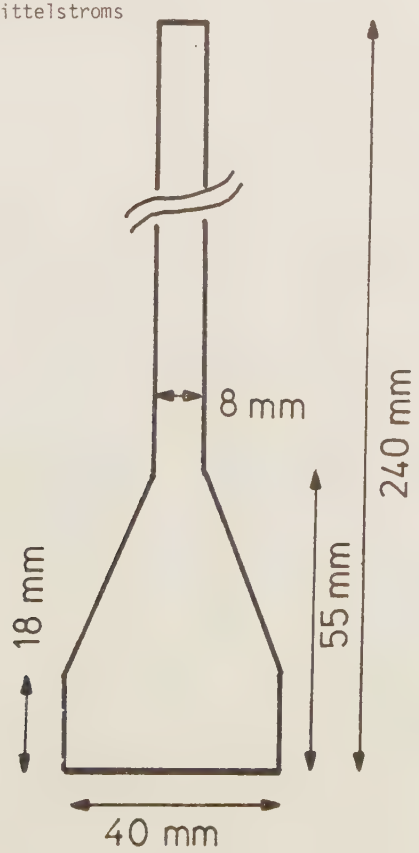
Mit Hilfe der Schablone wurde in das Sorbens der DC-Platte diese Form eingeritzt. Dabei ergab sich dann mit dem verwendeten Laufmittel und den anderen äußeren Bedingungen, die in Kapitel 6.4.2 noch näher erläutert werden, bei einem R_f-Wert von 0,55 die in Abbildung 9 gezeigte Fleckform für das Element Europium.
Zur Untersuchung von Isotopeneffekten wurden die beiden folgenden Arten der Fraktionierung vorgenommen.

Abbildung 9: Fleckform und Arten der Fraktionierung bei der Untersuchung von Isotopieeffekten bei der DC am Beispiel von Europium



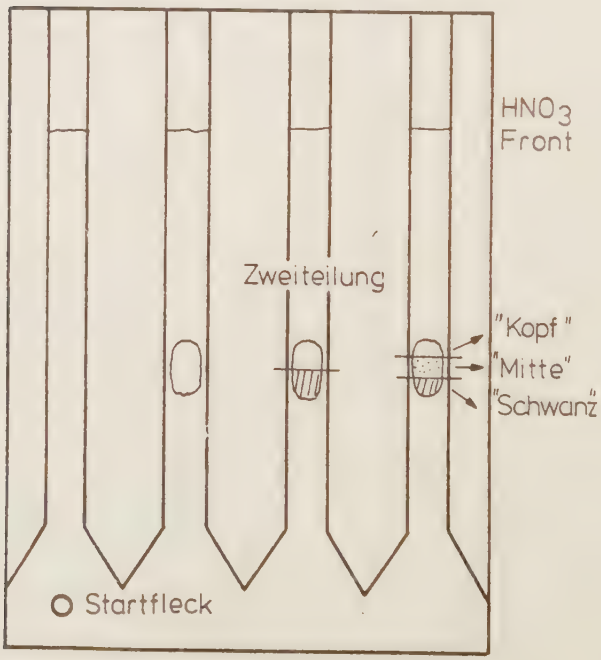
Dieses Prinzip der Veränderung des Laufmittelstroms und der damit verbundenen Möglichkeit der Manipulation der Substanzfleckform wurde zur Lösung des oben genannten Problems angewendet.
Als geeignet erwies sich nach entsprechenden Vorversuchen eine Eingrenzung des Laufmittelstroms mit Hilfe einer selbstgefertigten Schablone wie sie Abbildung 8 zeigt.

Abbildung 8: Verwendete Schablone zur Begrenzung des Laufmittelstroms



Mit Hilfe der Schablone wurde in das Sorbens der DC-Platte diese Form eingeritzt. Dabei ergab sich dann mit dem verwendeten Laufmittel und den anderen äußeren Bedingungen, die in Kapitel 6.4.2 noch näher erläutert werden, bei einem R_f-Wert von 0,55 die in Abbildung 9 gezeigte Fleckform für das Element Europium.
Zur Untersuchung von Isotopeneffekten wurden die beiden folgenden Arten der Fraktionierung vorgenommen.

Abbildung 9: Fleckform und Arten der Fraktionierung bei der Untersuchung von Isotopieeffekten bei der DC am Beispiel von Europium



6.4.2 Experimentelles

Auf die mit Hilfe der Schablone vorgeritzte DC-Platte werden 3 µl einer 0,1 M-Eu^{3+} Nitratlösung (≙45,6 µg Eu^{3+}) mit Hilfe einer Mikroliterpipette ca. 2 cm vom unteren Plattenrand aufgetragen.
Anschließend wurden 3 µl einer radioaktiven Europiumlösung auf den gleichen Startfleck pipettiert. Diese aktive Europiumlösung entsprach der unverdünnten, in Kapitel 6.3.1.1 beschriebenen Europiumnitrat-Stammlösung.
(3 µl dieser Europiumnitratlösung ≙ 0,228 µg Eu^{3+})
Der Startfleck wurde mit dem Elektrofön getrocknet und die DC-Platte anschließend ca. 80 Minuten im Laufmittelsystem Di-isopropylether/THF/HNO_3 (100/50/5) entwickelt.
Die Europiumsubstanzzonen wurden anschließend chemisch indiziert, d.h. mit 0,02 M Xylenolorangelösung besprüht und mit gasförmigem Ammoniak bedampft. Die sich daraufhin deutlich blau abzeichnenden Substanzzonen wurden noch mit Neatan besprüht und fraktioniert. Das Neatan erleichtert dabei das Ablösen der europiumhaltigen Kieselgelschichten vom Trägermaterial mit dem Skalpell.
Die einzelnen Fraktionen wurden quantitativ in Einwegreagenzgläser überführt und anschließend unter gleichen geometrischen Bedingungen (Meßzeit 600 s für Einzelfraktionen bzw. 300 s für Standard - Direktkontakt Probe-Detektor) gammaspektroskopisch vermessen. Den Standard bildeten die vereinigten Europiumsubstanzzonen.

6.4.3 Auswertung der Meßergebnisse der gammaspektroskopischen Vermessung der erhaltenen Europium-Fraktionen

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte in der schon bekannten Art der Quotientenbildung der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu 152:Eu 154 für die Einzelfraktionen. Die Ergebnisse der durchgeführten drei Meßreihen zeigen die Tabellen 10, 11, 12.

Tabelle 10: Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu-152 und Eu-154 der einzelnen Fraktionen (2)

Messung	Q_{Kopf}	S_{rel} %	$Q_{Schwanz}$	S_{rel} %	$Q_{Standard}$	S_{rel} %
1	0,373	0,62	0,412	0,60	0,387	0,82
2	0,377	1,08	0,406	0,63	0,398	1,34
3	0,380	0,79	0,408	0,55	0,397	0,69
4	0,389	1,07	0,406	0,71	0,408	0,93
5	0,387	1,06	0,408	0,68	0,403	0,85
6	0,389	0,52	0,412	1,39	0,400	0,99
7	0,386	0,61	0,414	0,52	0,396	0,57
8	0,392	0,53	0,412	0,56	0,400	0,92
9	0,394	0,84	0,412	0,54	0,409	0,66
10	0,385	0,64	0,410	0,70	0,400	0,51
$\bar{Q}$	0,385		0,410		0,400	
S	0,0058		0,0028		0,0063	
S_{rel} %	1,50		0,69		1,56	

Tabelle 11: Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu-152 und Eu-154 der einzelnen Fraktionen (3) (erster Meßzeitraum)

Messung	Kopf Q_1	S_{rel} [%]	Mitte Q_2	S_{rel} [%]	Schwanz Q_3	S_{rel} [%]	Standard Q_{St}	S_{rel} [%]
1	0,350	0,90	0,372	0,69	0,387	1,10	0,357	0,63
2	0,347	1,11	0,367	0,69	0,376	0,75	0,355	1,12
3	0,350	0,82	0,353	0,79	0,372	0,96	0,353	1,26
4	0,351	1,20	0,368	0,79	0,376	0,93	0,351	1,04
5	0,347	0,78	0,361	1,00	0,368	0,65	0,350	1,40
6	0,350	0,68	0,355	2,06	0,361	1,09	0,355	0,71
7	0,348	0,73	0,353	0,67	0,361	1,03	0,355	0,62
8	0,351	1,03	0,352	1,40	0,361	1,46	0,351	0,82
9	0,341	1,24	0,353	0,67	0,357	0,65	0,353	1,11
10	0,344	0,55	0,352	0,82	0,357	0,63	0,352	0,64
11	0,344	1,13	0,351	1,26	0,356	0,96	0,352	0,96
$\bar{Q}$	0,348		0,358		0,367		0,353	
S	0,0033		0,0077		0,0102		0,0022	
S_{rel} [%]	0,95		2,15		2,77		0,61	

Tabelle 12: Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Eu-152 und Eu-154 der einzelnen Fraktionen (3) (zweiter Meßzeitraum)

Messung	Q_{Kopf}	S_{rel} [%]	Q_{Mitte}	S_{rel} [%]	$Q_{Schwanz}$	S_{rel} [%]	$Q_{Standard}$	S_{rel} [%]
1	0,335	0,60	0,340	0,84	0,351	0,92	0,341	0,73
2	0,335	0,60	0,340	0,52	0,347	1,24	0,340	0,71
3	0,336	0,68	0,340	0,47	0,347	1,21	0,342	0,54
4	0,336	0,50	0,339	0,82	0,349	1,19	0,339	0,64
5	0,331	0,51	0,341	0,60	0,355	0,83	0,338	0,52
6	0,328	2,60	0,337	0,70	0,340	0,79	0,338	0,55
7	0,329	0,52	0,336	0,75	0,346	0,81	0,338	0,63
8	0,329	0,80	0,339	0,66	0,342	0,50	0,337	0,69
9	0,332	0,90	0,337	0,93	0,344	0,67	0,338	0,45
10	0,333	0,51	0,341	0,55	0,345	0,61	0,338	0,64
11	0,334	0,52	0,338	0,51	0,346	0,61	0,341	0,72
12	0,335	0,51	0,343	0,71	0,345	0,87	0,343	0,78
13	0,333	0,47	0,337	0,52	0,343	0,79	0,340	0,51
14	0,334	0,56	0,336	0,63	0,352	0,71	0,343	1,04
15	0,335	0,44	0,338	0,47	0,351	1,39	0,340	0,59
16	0,334	0,44	0,343	0,63	0,349	0,57	0,340	0,61
17	0,334	0,59	0,336	1,16	0,351	0,58	0,339	0,81
18	0,335	0,48	0,337	0,52	0,358	0,90	0,339	0,44
19	0,336	0,43	0,338	0,83	0,354	0,86	0,338	0,78
20	0,336	0,54	0,335	0,65	0,348	0,73	0,342	0,53
21	0,334	0,75	0,336	0,49	0,353	0,88	0,346	0,66
22	0,331	0,62	0,339	0,46	0,346	1,21	0,342	0,72
23	0,325	1,24	0,339	0,62	0,340	0,96	0,340	0,91
$\bar{Q}$	0,333		0,338		0,348		0,340	
S	0,0023		0,0023		0,0047		0,0022	
S_{rel} [%]	0,70		0,67		1,36		0,64	

Der mittlere Gesamttrennfaktor aus 10 Einzelmessungen, bei denen eine Zweiteilung des Europiumsubstanzflecks vorgenommen wurde, beträgt 0,939.
Die mittleren Gesamttrennfaktoren aus 11 bzw. 23 Einzelmessungen, bei denen eine Teilung des Europiumsubstanzflecks in "Kopf-Mitte-Schwanz" durchgeführt wurde, betragen 0,948 bzw. 0,957.
Für alle Messungen wurde mit Hilfe des F- und t-Tests geprüft und hochsignifikant nachgewiesen (Sicherheit 99,9 %), daß das Isotopenverhältnis in der "Kopf-Fraktion" kleiner als der verwendete Standard und kleiner als in der "Schwanz-Fraktion" ist. Dies bedeutet: das schwere Isotop Eu-154 wird am Kopf, das leichtere Eu-152 wird am Schwanz angereichert.

7. DISKUSSION UND DEUTUNG DER ERGEBNISSE DER VERTEILUNGS-CHROMATOGRAPHISCHEN ANREICHERUNGSVERFAHREN

Bei allen bekannten verteilungschromatographischen Verfahren konnten Isotopenanreicherungseffekte nachgewiesen und durch entsprechende statistische Tests abgesichert werden.
In allen Fällen konnte sowohl die Anreicherung wie auch die zwangsläufige Abreicherung der entsprechenden Fraktionen gegenüber dem verwendeten Standard mit 99,9 %iger Sicherheit belegt werden.
Lediglich in einem Fall - bei der Säulenchromatographie - konnte zwar die Anreicherung des schwereren Isotops Ce-143 gegenüber Ce-141 mit 99,9 %iger Sicherheit nachgewiesen werden, die korrespondierende Abreicherung war jedoch "nur" wahrscheinlich (95 %ige Sicherheit).
In allen Fällen wurde in der "Kopf"-Fraktion das schwerere Isotop angereichert.
Auffallend ist, daß sowohl bei der Trennung der SE Elemente untereinander wie auch bei der Anreicherung der Isotope die jeweilig schwerere Spezies weiter transportiert wird.
Da jedoch der Trennmechanismus der SE untereinander letztendlich auf den unterschiedlichen Ionenladungsdichten (Lanthanidenkontraktion) beruht und bei Annahme eines gleichen Transportmechanismus für die Isotopenanreicherung, müßte ein geringerer Ionenradius für die schwereren Isotope der SE gefolgert werden.

Da jedoch bisher keine Messungen von Radien unterschiedlicher Isotope eines SE vorliegen, sind diese Überlegungen rein hypothetischer Natur.
Für die Praxis zeigen die hier beschriebenen Verfahren jedoch einen neuen Weg zur Anreicherung SE-Isotope auf. Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Entwicklung analoger Laufmittelsysteme für die Verteilungschromatographie anderer Elemente wie z.B. Lithium, Calcium und Uran.

8. ZUSAMMENFASSUNG

1) In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Aufklärung der Rolle des Wassers beim verteilungschromatographischen Transport der SE vorgenommen. Dazu wurde das in der HNO_3 des Laufmittels enthaltene Wasser radioaktiv markiert.

2) Zur Bestimmung von Tritium-markiertem Wasser auf dem Kieselgel einer DC-Platte nach dem Transport wurde eine neue Methode angewendet.

3) Zur Bestimmung der Anzahl an Wasser-Liganden der transportierten SE-Komplexe wurden repräsentativ die Elemente Neodym und Thulium dünnschichtchromatographisch transportiert. Danach wurde die Tritiumaktivität in der SE-Zone und außerhalb der Zonen gemessen und verglichen.

4) Durch entsprechende Messungen wurde nachgewiesen, daß das markierte Wasser des Laufmittels nach Transportende außerordentlich schnell vom Kieselgel desorbiert wird.

5) Der Restwassergehalt ist nach 120 Minuten sowohl innerhalb wie auch außerhalb einer SE-Zone innerhalb der Meßgenauigkeit gleich.

6) Obwohl mit dieser Methode keine direkte Messung der Wasser-Ligandenzahl möglich ist, lassen die gemessenen Ergebnisse weitere Schlüsse auf den Transportmechanismus zu.

7) In einem zweiten Teil der Arbeit wurden Isotopieeffekte bei verschiedenen verteilungschromatographischen Verfahren genauer untersucht und statistisch abgesichert.

8) Zum Nachweis der Isotopenanreicherung wurden ausschließlich radiochemische Methoden angewendet. Experimentelle und theoretische Voruntersuchungen zeigten, daß hierzu die Elemente Cer und Europium geeignet waren.

9) Statt synthetischer Isotopengemische wurden, im Hinblick auf eine praktische Anwendung, stets natürliche Isotopengemische von Cer und Europium mit thermischen Neutronen aktiviert. Vermessen wurden die gamma-Emissions-Zählraten der Isotope Ce-141 und Ce-143 bzw. Eu-152 und Eu 154.

10) Zum Nachweis von Isotopieeffekten wurden bei der Niederdrucksäulenchromatographie 7 mg Ce^{3+} einer Cernitrat-Lösung über zwei Säulen transportiert und entsprechend fraktioniert. Die Vereinigung der entsprechenden Fraktionen von zehn Trennoperationen wurden nach der Neutronenaktivierung gammaspektroskopisch vermessen.

11) Bei diesen Trennbedingungen wird das schwerere Isotop Ce-143 gegenüber Ce-141 in der "Kopf"-Fraktion angereichert. Der mittlere Gesamttrennfaktor beträgt nach sechs Einzelmessungen 0,907.

12) Die mittleren Quotienten der Nettozählraten der gamma-Emissionslinien der Isotope Ce-141 und Ce-143 der "Kopf"-Fraktion unterscheiden sich dabei mit 99,9 %iger statistischer Sicherheit von der "Schwanz"-Fraktion bzw. gegenüber dem Standard. Die Abreicherung der "Schwanz"-Fraktion gegenüber dem Standard wird mit 95 %iger Sicherheit festgestellt.

13) Bei der HPLC wurde ein Verfahren zur Anreicherung und zum radiochemischem Nachweis von Cer- und Europium-Isotope ausgearbeitet.

14) Der mittlere Gesamttrennfaktor beträgt dabei für das Element Cer 0,915 (acht Einzelmessungen) bzw. 0,929 (zehn Einzelmessungen).

15) Für das Element Europium wird bei neun Einzelmessungen ein mittlerer Gesamttrennfaktor von 0,971 gefunden.

16) Die mittleren Quotienten der Nettozählraten der vermessenen gamma-Emissionslinien der "Kopf"-Fraktion unterscheiden sich von den erhaltenen Standard-bzw. "Schwanz"-Fraktionen in allen Fällen mit 99,9 %iger statistischer Sicherheit voneinander.

17) In die Untersuchungen verteilungschromatographischer Isotopieeffekte wurde erstmals die DC miteinbezogen.

18) Die auftretenden Probleme einer reproduzierbaren Substanzzonenfraktionierung konnten durch Einsatz einer Schablone zur Begrenzung und Beeinflussung des Laufmittelstromes gelöst werden.

19) Am Beispiel von Europium wurden je nach Art der Fraktionierung mittlere Gesamttrennfaktoren von 0,939 bzw. 0,948 und 0,957 gemessen.

20) Die Anreicherung des schwereren Isotops Eu-154 in der "Kopf"-Fraktion gegenüber dem Standard bzw. die korrespondierende Abreicherung in der "Schwanz"-Fraktion konnte auch bei der DC auf dem 99,9 % Signifikanz-Niveau abgesichert werden.

9. LITERATURVERZEICHNIS

1) O. Hahn, F. Strassmann, Naturwiss. 1, 11 (1939)

2) K.A. Gschneider, L.R. Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", Vol. 1-IV, NHOC, Amsterdam 1978

3) J.W. Petrjanow-Sokolow, W.W. Knazo, M.B. Tsherenko, "Bausteine der Erde 3", Moskau, Berlin 1976

4) W. Müller, K. Maas, "Themen zur Chemie der Lanthanide und Actinide", Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1974

5) K. Jung, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1977

6) E. Hohmann, M. Rafizadek, H. Specker, Z. Fresenius Anal. Chem. 286 50 (1977)

7) S.P. Sinka, "Complexes of the Rare Earth", Pergamon Press Ltd., Oxford 1966

8) K. Post, Dissertation Bochum 1981

9) W. Weuster, Dissertation Bochum 1980

10) F. Schicker, Staatsarbeit Bochum 1979

11) J. S. Fritz, M. J. Richard, W.J. Lane, Anal.Chem. 30, 1976 (1958)

12) S.B. Savin, Zalanta, 8, 673 (1961)

13) R.W. Reinhard, Anal. Chem. 26, 1820 (1954)

14) R.G. Charles, A. Perotto, Anal. Chem. Acta 30, (1964)

15) T.W. Steele, E.A. Jones, K. Dixon
"Report No. 1943 (1978)"
National Institute for Metallurgy, 200 Haus Strydom Avenue, Randburg, South Africa

16) K. Jung, J. Maurer, J. Urlichs, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem. 293, 328 (1978)

17) W. Weuster, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem. 293, 301 (1978)

18) F.H. Speding, J.Am. Chem. Soc. 75, 2529 (1953)

19) A.J.P. Martin, R.L.M. Synge, Biochem. J. 35, 1358 (1941)

20) I. Abrahamer, Y. Marcus, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1563 (1968)

21) Y. Marcus, M. Givon, J. Phy. Chem. 68, 2230 (1964)

22) D.F. Peppard, G.W. Mason, J. Inorg.Nucl.Chem. 24, 881 (1962)

23) E.E. Kriss, Z.A. Sheka, Radiokhim. 4, 3, 312

24) F.H.Spedding, S. Jaffe, J.Am.Chem.Soc. 76, 884 (1954)

25) K. Jung, Dissertation Bochum 1979

26) H.A.C.McKay, Progr. Nucl. Energy, Ser. III 1, 122 (1956)

27) E. Hesford, E.E. Jackson, H.A.C. McKay, Trans.Farad.Soc. 54, 573 (1958)

28) M. Rogge, Staatsarbeit Bochum 1980

29) H. Göbel, Pers.-Mitteilung

30) J. Aaltonen, Ann. Acad. Sci. Fennicae, AII, 137 (1967)

31) A. Ihle, H. Michael, Jül.-402-PC (1966)

32) G. Dichel, K. Richter, Z. Naturfoschung, 19a, 111 (1964)

33) T.I. Taylor, H.C. Urey, J. Chem. Phys., 6, 429 (1938)

34) K.G. Heumann, M.M. Lieser, Z. Naturforschung, 27b, 126 (1972)

35) K.G. Heumann, Z. Naturfoschung, 27b, 492 (1972)

36) K.G. Heumann, F. Gindner, H. Klöppel Angew. Chem., 89, 753 (1977)

37) K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem., 89, 753 (1977)

38) K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem., 88, 54 (1976)

39) F. Baumgärtner, Kerntechnik 3, 356 (1961)

40) G. Erdtmann, Neutron activation tables
Verlag Chemie, Weinheim 1976

41) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel
"Nuklidkarte", Institut für Radiochemie der GfK mbH,
Karlsruhe 1974

42) H. Kaiser, H. Specker, Z.anal.Chemie,144, 46 (1956)

43) L. Sachs, "Angewandte Statistik", Berlin 1978

44) R. Kaiser, G. Gottschalk, "Elementare Tests zur Beurteilung
von Analyseverfahren", Mannheim 1972

45) H. Specker, "Chemie für Labor und Betrieb" 11, 519, 1981

46) E. Stahl, "Dünnschichtchromatographie" 2. Aufl.
Springer, Berlin 1967

47) A. F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie",
1004, (1976)

10. ANHANG

Ergänzung zu Tabelle 5 (s. S. 32)

Mit Hilfe von Gleichung 5 auf den Zeitpunkt der ersten Messung berechnete Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 145,45 keV und 293,3 keV der Nuklide Ce-141 und Ce 143 mit den zugehörigen relativen Standardabweichungen (Gleichung 2) der einzelnen Fraktionen und der Zeitdifferenz in Stunden zur ersten Messung.

Tabelle 5A

Fraktion		$Z_{Netto\ ber.}$ 145 keV	S_{rel} %	$Z_{Netto\ ber.}$ 293 keV	S_{rel} %	Zeit-diff. h
Kopf	1	1767	2,38	3051	1,81	
Mitte	1	5970	1,29	9821	1,01	0
Schwanz	1	2108	2,18	3350	1,73	
Standard	1	6549	2,14	10539	1,69	
Kopf	2	6984	1,20	11319	0,94	
Mitte	2	4632	1,47	7344	1,17	0
Schwanz	2	4212	1,54	6531	1,24	
Standard	2	12096	1,29	19082	1,02	
Kopf	3	5884	1,30	9742	1,03	
Mitte	3	2154	2,15	3391	1,75	2
Schwanz	3	5094	1,40	7646	1,11	
Standrad	3	6308	1,78	19918	1,45	
Kopf	4	2358	2,06	3958	1,62	
Mitte	4	5784	1,62	9253	1,06	2
Schwanz	4	5078	1,40	7623	1,17	
Standard	4	13818	1,20	21834	0,98	
Kopf	5	7521	1,15	12630	1,14	
Mitte	5	4095	1,56	6502	1,60	24
Schwanz	5	3856	1,61	5961	1,67	
Standard	5	7265	2,03	11346	2,09	
Kopf	6	1877	2,31	3438	2,19	
Mitte	6	2376	2,05	3807	2,09	24
Schwanz	6	8891	1,06	14160	1,08	
Standard	6	9326	1,46	15546	1,46	

Ergänzung zu Tabelle 7 (s. S. 42)

Mit Hilfe von Gleichung 5 auf den Zeitpunkt der ersten Messung berechnete Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 145,45 keV und 293,3 keV der Nuklide Ce-141 und Ce-143 mit den zugehörigen relativen Standardabweichungen (Gleichung 2) der einzelnen Fraktionen sowie der Zeitdifferenz in Stunden zu ersten Messung.

Tabelle 7A

Messung	Fraktion	$Z_{\text{Netto ber. 145 keV}}$	S_{rel} %	$Z_{\text{Netto ber. 293 keV}}$	S_{rel} %	Zeitdiff. h
	1	6467	1,24	4315	1,52	
	2	1156	2,94	762	3,62	
1	3	3844	1,61	2469	2,01	0
	4	2017	2,23	1264	2,81	
	5	1058	3,07	649	2,58	
	Standard	4259	1,53	2755	1,90	
	1	6718	1,22	4390	1,51	
	2	1578	2,52	1014	3,14	
2	3	2897	1,86	1823	2,34	0
	4	1162	2,93	720	3,73	
	5	981	3,19	606	3,42	
	Standard	2047	2,21	1308	2,76	
	1	15858	0,79	10643	1,01	
	2	4231	1,54	2712	1,69	
3	3	6567	1,23	4183	1,61	4
	4	2153	2,15	1337	2,85	
	5	8431	1,08	5110	0,27	
	Standard	1740	2,39	1137	2,57	

Fortsetzung Tabelle 7A

Messung	Fraktion	$Z_{\text{Netto ber. 145 keV}}$	S_{rel} [%]	$Z_{\text{Netto ber. 293 keV}}$	S_{rel} [%]	Zeitdiff. [h]
	1	1837	2,33	1241	3,65	
	2	68736	0,38	46132	0,60	
4	3	12238	0,90	7947	1,44	24
	4	2663	1,94	1696	3,12	
	5	5444	1,35	3403	1,25	
	Standard	39548	0,50	25848	0,80	
	1	14756	0,82	10319	1,26	
	2	21362	0,68	14531	1,07	
5	3	4974	1,42	3338	2,23	24
	4	97090	0,32	60681	0,52	
	5	27449	0,60	17156	0,98	
	Standard	20830	2,19	13439	3,46	
	1	6621	1,23	4385	2,01	
	2	48590	0,45	30949	0,76	
6	3	56051	0,42	35252	0,71	27
	4	39957	0,50	24973	0,84	
	5	30111	0,58	18702	0,84	
	Standard	38252	0,51	24678	0,86	
	1	15986	0,79	10517	1,30	
	2	11311	0,94	7204	1,51	
7	3	26850	0,61	16574	1,03	27
	4	5237	1,38	3099	1,38	
	5	21462	0,68	12478	1,19	
	Standard	50528	0,44	31580	0,75	
	1	15770	0,80	10513	1,57	
	2	16229	0,78	10403	1,57	
8	3	10946	0,96	6972	1,92	45
	4	2060	2,20	1312	4,43	
	5	5193	1,39	3109	1,03	
	Standard	10335	0,98	6755	1,94	

Ergänzung zu Tabelle 8 (s. S. 43)

Mit Hilfe von Gleichung 5 auf den Zeitpunkt der ersten Messung berechnete Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 145,45 keV und 293,3 keV der Nuklide Ce-141 und Ce-143 mit den zugehörigen relativen Standardabweichungen (Gleichung 2) der einzelnen Fraktionen sowie der Zeitdifferenz in Stunden zur ersten Messung.

Tabelle 8

Messung	Fraktion	$Z_{\text{Netto ber.}}$ 145 keV	S_{rel} %	$Z_{\text{Netto ber.}}$ 293 keV	S_{rel} %	Zeit-diff. h
	1	13455	0,86	9017	1,05	
	2	7093	1,19	4647	1,47	
1	3	141282	0,27	88231	0,34	0
	4	53511	0,43	32660	0,55	
	5	29056	0,59	17706	0,75	
	Standard	5543	1,34	3546	1,68	
	1	12025	0,91	8070	1,89	
	2	21270	0,68	14275	0,72	
2	3	2508	2,00	1672	2,30	4
	4	17457	0,76	11190	0,92	
	5	30221	0,58	19127	1,74	
	Standard	22976	0,66	15017	0,67	
	1	1369	2,70	913	3,48	
	2	6028	1,29	3889	1,69	
3	3	135049	0,28	85474	0,36	5
	4	20776	1,15	13067	0,92	
	5	88610	0,34	55381	0,45	
	Standard	20555	0,70	13176	0,85	
	1	2599	1,96	1721	2,24	
	2	9625	1,02	6210	0,74	
4	3	21932	0,68	14059	1,43	20
	4	16940	0,77	10722	1,31	
	5	19766	0,71	12201	1,17	
	Standard	8009	1,12	5134	1,67	

Fortsetzung Tabelle 8A

Messung	Fraktion	$Z_{Netto\ ber.}$ 145 keV	S_{rel} %	$Z_{Netto\ ber.}$ 293 keV	S_{rel} %	Zeit-diff. h
	1	114051	0,30	74543	0,46	
	2	38840	0,51	24897	0,79	
5	3	42953	0,48	26191	0,77	21
	4	88905	0,34	53557	0,54	
	5	88015	0,34	53021	0,54	
	Standard	10565	0,97	6772	1,52	
	1	50118	0,45	32757	0,80	
	2	10865	0,96	7055	1,72	
6	3	33853	1,18	21701	1,63	23
	4	10874	0,54	6971	0,85	
	5	5312	1,37	3200	2,36	
	Standard	5067	1,40	3290	2,27	
	1	94309	0,33	63295	0,52	
	2	7032	1,19	4646	1,91	
7	3	74939	0,39	47732	0,60	25
	4	21902	0,68	13775	1,11	
	5	1973	2,25	1225	3,72	
	Standard	7843	1,13	5060	1,83	
	1	103534	0,31	68566	0,50	
	2	4137	1,55	2652	2,55	
8	3	31356	0,56	19972	0,93	26
	4	9049	1,05	5691	1,76	
	5	74591	0,37	46330	0,61	
	Standard	62591	0,40	39365	0,66	
	1	13261	0,87	8960	1,79	
	2	61915	0,40	41553	0,83	
9	3	40030	0,50	25994	1,05	50
	4	2438	2,03	1563	4,25	
	5	76735	0,36	48566	0,76	
	Standard	50894	0,44	33264	0,93	
	1	31048	0,57	20426	1,20	
	2	30355	0,58	19840	1,21	
10	3	74661	0,37	47860	0,78	51
	4	2927	1,85	1829	3,99	
	5	4773	1,45	2928	3,16	
	Standard	22166	0,67	14209	1,43	

Ergänzung zu Tabelle 9 (s. S. 45)

Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 344,3 keV und 123,1 keV der Nuklide Eu-152 und Eu-154 der einzelnen Fraktionen.

Tabelle 9A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,2 keV	S_{rel} %
	1	26093	0,62	70852	0,38
	2	2291	2,09	6130	1,21
1	3	52526	0,45	141914	0,27
	4	2895	1,86	7625	1,15
	5	2329	2,07	5958	1,30
	Standard	59120	1,30	156402	0,80
	1	5488	1,34	14923	0,82
	2	47753	0,46	128820	0,28
2	3	19246	0,72	49760	0,45
	4	1556	2,53	4021	1,58
	5	2748	1,91	7017	1,19
	Standard	11803	0,92	30886	0,57
	1	52285	0,44	142178	0,27
	2	1302	2,77	3500	1,69
3	3	27251	0,61	72404	0,37
	4	34332	0,54	89821	0,33
	5	6791	1,21	17340	0,76
	Standard	47850	1,49	120150	0,91
	1	2297	2,09	6215	1,27
	2	1582	2,51	4238	1,53
4	3	48454	0,45	126682	0,28
	4	31037	0,57	80289	0,35
	5	2155	2,15	5470	1,36
	Standard	22341	1,19	55500	0,73

Fortsetzung Tabelle 9

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,1 keV	S_{rel} %
	1	4310	0,74	11712	0,75
	2	5263	1,15	14224	0,99
5	3	12640	0,47	33176	0,43
	4	8971	0,43	23362	0,76
	5	11132	0,76	28398	1,88
	Standard	14600	0,87	38320	0,99
	1	11324	0,68	30605	0,60
	2	7623	1,72	20060	1,72
6	3	12361	0,54	32359	0,51
	4	9878	0,61	25791	0,63
	5	4639	1,63	11804	1,32
	Standard	12463	0,89	32711	0,93
	1	8999	0,72	24388	0,52
	2	9432	1,12	25423	1,31
7	3	13610	0,38	35351	0,34
	4	14631	0,69	38102	0,59
	5	5413	1,02	13809	1,37
	Standard	12675	1,01	33443	0,97
	1	8766	0,79	23756	1,17
	2	12983	0,32	34995	0,50
8	3	17855	0,41	47111	0,48
	4	6521	0,83	16938	1,15
	5	5911	0,99	15118	1,53
	Standard	15665	0,98	41224	1,01
	1	5007	0,87	13569	1,22
	2	10633	0,54	28660	0,56
9	3	15363	0,30	40323	0,28
	4	13444	0,51	34919	0,49
	5	7701	0,87	18880	1,12
	Standard	10556	0,75	27778	0,69

Ergänzung zu Tabelle 10 (s. S. 53)

Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 344,3 keV und 123,1 keV der Nuklide Eu-152 und Eu-154 der zweigeteilten DC-Substanzzonen und des Standards.

Tabelle 10A

Messung	Fraktion	Z_{netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{netto} 123,1 keV	S_{rel} %
	Kopf	96901	0,32	36184	0,53
1	Schwanz	38882	0,51	94336	0,33
	Standard	20754	0,69	53691	0,43
	Kopf	11903	0,92	31500	0,56
2	Schwanz	35696	0,53	87861	0,34
	Standard	7843	1,13	19683	0,71
	Kopf	21998	0,67	57833	0,42
3	Schwanz	46413	0,46	113624	0,30
	Standard	29372	0,58	73960	0,37
	Kopf	12124	0,91	31158	0,57
4	Schwanz	28237	0,60	69636	0,38
	Standard	16108	0,79	39514	0,50
	Kopf	12272	0,90	31731	0,56
5	Schwanz	30819	0,57	75524	0,36
	Standard	19322	0,72	48001	0,46
	Kopf	51899	0,44	133284	0,27
6	Schwanz	7323	1,17	17760	0,75
	Standard	14347	0,83	35836	0,53
	Kopf	37035	0,52	95993	0,32
7	Schwanz	51473	0,44	124287	0,28
	Standard	42897	0,48	108291	0,30
	Kopf	48888	0,45	124561	0,28
8	Schwanz	44911	0,47	109121	0,30
	Standard	16383	0,78	40991	0,49
	Kopf	19951	0,71	50648	0,44
9	Schwanz	47952	0,46	116486	0,29
	Standard	32031	0,56	78307	0,36
	Kopf	38534	0,51	100088	0,32
10	Schwanz	27915	0,60	68085	0,38
	Standard	54112	0,43	135280	0,27

Ergänzung zu Tabelle 11 (s. S. 54)

Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 344,3 keV und 123,1 keV der Nuklide Eu-152 und Eu-154 der dreigeteilten DC-Substanzzonen und des Standards (erster Meßzeitraum).

Tabelle 11A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,1 keV	S_{rel} %
	Kopf	17434	0,76	49811	0,45
	Mitte	29980	0,58	80591	0,35
1	Schwanz	11914	0,92	30786	0,57
	Standard	35932	0,53	100650	0,32
	Kopf	11539	0,93	33254	0,55
	Mitte	29822	0,58	81259	0,35
2	Schwanz	25313	0,63	67322	0,39
	Standard	12042	0,94	33921	0,54
	Kopf	20896	0,69	59703	0,41
	Mitte	22310	0,67	63201	0,40
3	Schwanz	15640	0,80	42043	0,49
	Standard	8918	1,06	25263	0,63
	Kopf	9744	1,01	27760	0,60
	Mitte	23108	0,66	62793	0,40
4	Schwanz	16668	0,77	44330	0,47
	Standard	13218	0,87	37658	0,52
	Kopf	23213	0,66	66896	0,39
	Mitte	14251	0,84	39476	0,50
5	Schwanz	33444	0,55	90880	0,33
	Standard	7218	1,18	20623	0,70
	Kopf	29271	0,58	83700	0,35
	Mitte	3198	1,77	9011	1,05
6	Schwanz	11471	0,93	31813	0,56
	Standard	26966	0,61	77046	0,36
	Kopf	25025	0,63	71906	0,37
	Mitte	30559	0,57	86357	0,34
7	Schwanz	12952	0,88	35884	0,53
	Standard	34966	0,53	98619	0,32
	Kopf	12797	0,88	36553	0,52
	Mitte	6859	1,21	19511	0,72
8	Schwanz	6393	1,25	17727	0,75
	Standard	19898	0,71	56709	0,42

Fortsetzung Tabelle 11A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,1 keV	S_{rel} %
	Kopf	8710	1,07	25563	0,63
	Mitte	30245	0,58	85597	0,34
9	Schwanz	31992	0,56	89441	0,33
	Standard	10904	0,96	30927	0,57
	Kopf	44655	0,47	129939	0,28
	Mitte	19999	0,71	56795	0,42
10	Schwanz	34451	0,54	96549	0,32
	Standard	32905	0,55	93426	0,33
	Kopf	10397	0,98	30249	0,57
	Mitte	8464	1,09	24115	0,64
11	Schwanz	26365	0,62	74201	0,37
	Standard	14729	0,82	41887	0,49

Ergänzung zu Tabelle 12 (s. S. 55)

Nettozählraten der gamma-Emissionslinien 344,3 keV und 123,1 keV der Nuklide Eu-152 und Eu-154 der dreigeteilten DC-Substanzzonen und des Standards (zweiter Meßzeitraum).

Tabelle 12 A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,2 keV	S_{rel} %
1	Kopf	37711	0,51	112570	0,30
	Mitte	19011	0,73	55915	0,42
	Schwanz	15805	0,80	45028	0,47
	Standard	25372	0,63	74405	0,37
2	Kopf	36975	0,52	110373	0,30
	Mitte	49644	0,45	146012	0,26
	Schwanz	8745	1,07	25202	0,63
	Standard	26446	0,61	77782	0,36
3	Kopf	28385	0,59	84479	0,34
	Mitte	60997	0,40	179403	0,24
	Schwanz	9179	1,04	26452	0,61
	Standard	45219	0,47	132219	0,28
4	Kopf	54241	0,43	161432	0,25
	Mitte	19914	0,71	58743	0,41
	Schwanz	9446	1,03	27066	0,61
	Standard	33060	0,55	97522	0,32
5	Kopf	37662	0,52	113782	0,30
	Mitte	19590	0,71	57449	0,42
	Schwanz	49873	0,45	140487	0,27
	Standard	51425	0,44	152145	0,26

Fortsetzung Tabelle 12 A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,1 keV	S_{rel} %
6	Kopf	1964	2,26	5988	1,29
	Mitte	27607	0,60	81920	0,35
	Schwanz	21256	0,69	62518	0,40
	Standard	43808	0,48	129609	0,28
7	Kopf	48639	0,45	147839	0,26
	Mitte	23938	0,65	71244	0,37
	Schwanz	20734	0,69	59925	0,41
	Standard	34171	0,54	101098	0,31
8	Kopf	20759	0,69	63097	0,40
	Mitte	30394	0,57	89658	0,33
	Schwanz	54276	0,43	158702	0,25
	Standard	28139	0,60	83499	0,35
9	Kopf	16605	0,78	50015	0,45
	Mitte	15452	0,80	45852	0,47
	Schwanz	29785	0,58	86584	0,34
	Standard	65923	0,39	195038	0,23
10	Kopf	51568	0,44	154859	0,25
	Mitte	44161	0,48	129504	0,28
	Schwanz	35641	0,53	103307	0,31
	Standard	33117	0,55	97979	0,32
11	Kopf	61723	0,40	184799	0,23
	Mitte	50893	0,44	150571	0,26
	Schwanz	36134	0,53	104433	0,31
	Standard	25661	0,62	75252	0,36
12	Kopf	50323	0,45	150218	0,26
	Mitte	26834	0,61	78233	0,36
	Schwanz	17821	0,75	51655	0,44
	Standard	22085	0,67	64388	0,39

Fortsetzung Tabelle 12 A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,1 keV	S_{rel} %
13	Kopf	59130	0,41	177568	0,24
	Mitte	50010	0,45	148398	0,26
	Schwanz	24548	0,64	71569	0,37
	Standard	51602	0,44	151771	0,26
14	Kopf	42296	0,49	126635	0,28
	Mitte	33329	0,55	99193	0,32
	Schwanz	26995	0,61	76690	0,36
	Standard	12345	0,90	35991	0,53
15	Kopf	69023	0,38	206039	0,22
	Mitte	60094	0,41	177793	0,24
	Schwanz	7011	1,19	19974	0,71
	Standard	37902	0,51	111476	0,30
16	Kopf	67566	0,38	202293	0,22
	Mitte	34188	0,54	99673	0,32
	Schwanz	41485	0,49	118868	0,29
	Standard	35706	0,53	105018	0,31
17	Kopf	38707	0,51	115889	0,29
	Mitte	9896	1,01	29452	0,58
	Schwanz	40384	0,50	115054	0,29
	Standard	20419	0,70	60233	0,41
18	Kopf	58243	0,41	173860	0,24
	Mitte	49598	0,45	147175	0,26
	Schwanz	16776	0,77	46860	0,46
	Standard	69804	0,38	205912	0,22

Fortsetzung Tabelle 12 A

Messung	Fraktion	Z_{Netto} 344,3 keV	S_{rel} %	Z_{Netto} 123,1 keV	S_{rel} %
19	Kopf	70882	0,38	210958	0,22
	Mitte	19354	0,72	57260	0,42
	Schwanz	18276	0,73	51627	0,44
	Standard	21856	0,68	64663	0,39
20	Kopf	45226	0,47	134601	0,27
	Mitte	31286	0,57	93391	0,33
	Schwanz	25088	0,63	72092	0,37
	Standard	47111	0,46	137751	0,27
21	Kopf	23589	0,65	70626	0,38
	Mitte	56146	0,42	167101	0,24
	Schwanz	17442	0,76	49411	0,45
	Standard	30570	0,57	88353	0,34
22	Kopf	34704	0,54	104846	0,31
	Mitte	63175	0,40	186357	0,23
	Schwanz	9144	1,05	26428	0,62
	Standard	25549	0,63	74705	0,36
23	Kopf	8524	1,08	26228	0,62
	Mitte	35100	0,53	103539	0,31
	Schwanz	14651	0,83	43091	0,48
	Standard	1310	2,76	3853	1,61

Lebenslauf

20. 10. 1952	als erstes Kind der Eheleute Alfons und Hildegard Hufnagel geb. Brinkmann in Dortmund-Lütgendortmund geboren,
10. 04. 1959	eingeschult in die Marienborn-Schule in Lütgendortmund,
Ostern 1968	nach Beendigung des 9. Schuljahres Besuch des Leibniz-Gymnasium in Dortmund, an dem ein vierjähriger F-Zweig zur Erlangung einer fachgebundenen Hochschulreife eingerichtet war. Nach zwei Schuljahren wurde dieser Schulzweig an das Geschwister-Scholl-Gymnasium in Dortmund verlegt,
13. 05. 1971	Zeugnis der Reife des naturwissenschaftlichen Gymnasium in Aufbauform zur Erlangung einer fachgebundenen Hochschulreife,
02. 05. 1968	lt. Rd-Erlaß des Kultusministers NRW-III B 70-3/0 Nr. 2277/68 schließt das Reifezeugnis die allgemeine Hochschulreife ein,
18. 10. 1971	Beginn des Studiums der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum,
07. 04. 1975	Diplom-Vorprüfung Chemie,
25. 11. 1978 bis 01. 08. 1979	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Specker am Institut für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum über das Thema: "Untersuchungen zur Darstellung polymerer Phosphazene",
01. 08. 1979	Diplom-Hauptexamen mit Anorganischer Chemie als Vertiefungsfach,
November 1979 Dezember 1982	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Specker am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353